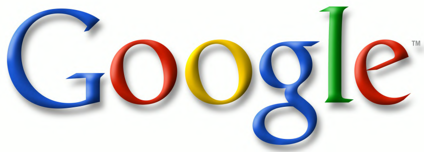
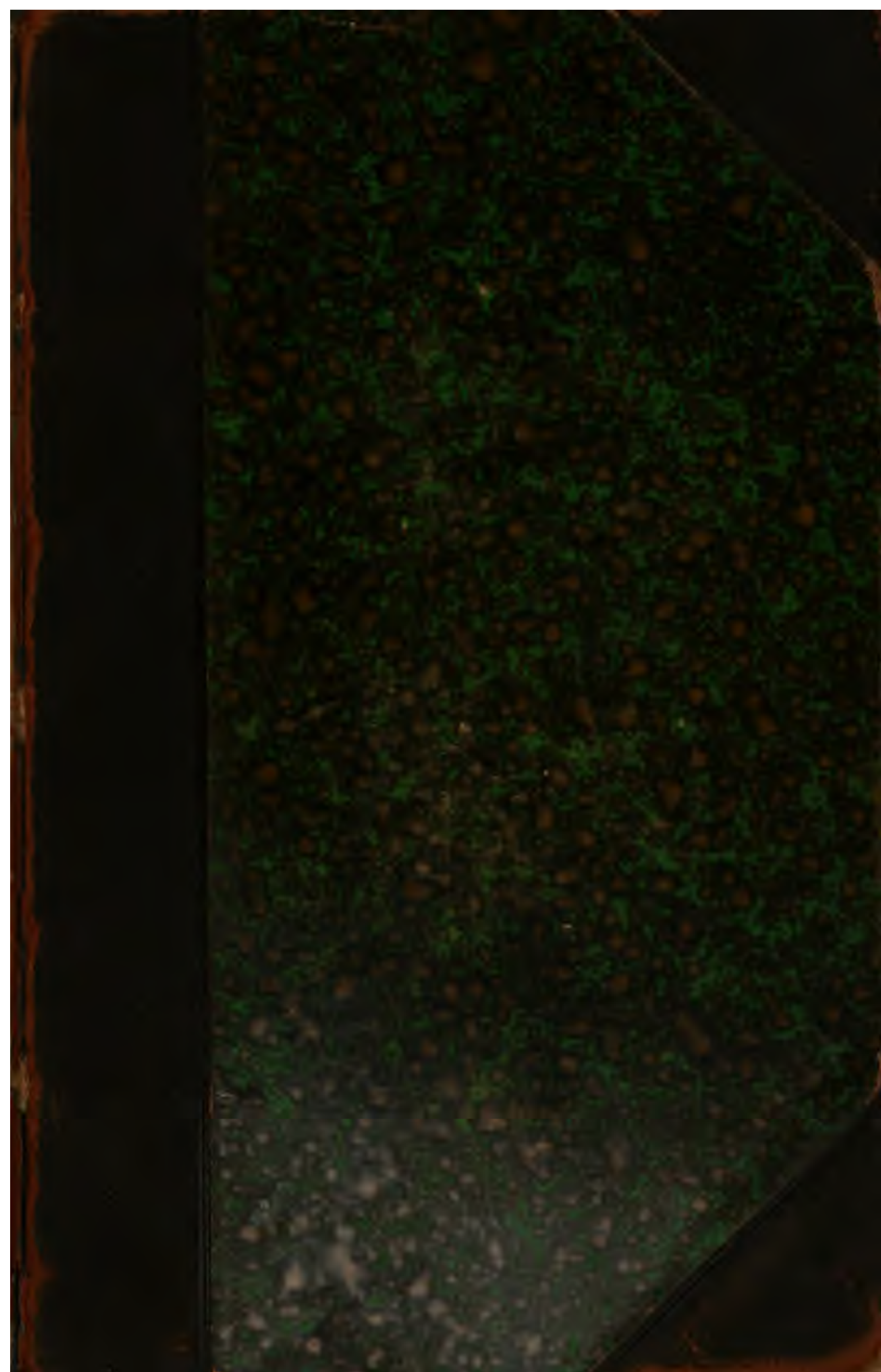





SIGILL : COLL : HARVARD : CANTAB : NOV : ANGL : 1650.
CHRISTO
ET
ECCLESIAE





GRUNDRISS

der

pharmaceutischen Chemie.

Ein Leitfaden für den Unterricht,

zugleich als Handbuch zum Repetiren

für Pharmaceuten und Mediciner.

Von

Dr. Fritz Elsner,

Apotheker.

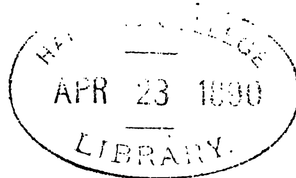
Dritte gänzlich umgearbeitete Auflage.



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1883.



DRUCK VON H. S. HERMANN IN BERLIN.

Vorwort.

Während meiner Studienzeit wurde ich von einem mir nahe stehenden Kreise von Medicinern aufgefordert, ein Repetitorium der pharmaceutischen Chemie für sie auszuarbeiten und mit ihnen durchzunehmen. Es haben sich diese bereits vor fünf Jahren entworfenen Hefte bis auf diesen Tag in praktischer Anwendung erhalten, und ist mir seitdem mehrmals die Aufforderung zugegangen, sie dem Druck zu übergeben.

In Anbetracht, dass aber auch in der pharmaceutischen Literatur eine Lücke ist, insofern augenblicklich kein Lehrbuch der Pharmacie existirt, welches den grossen Veränderungen in den chemischen Anschauungsweisen — namentlich der Typentheorie — hinreichend Rechnung trägt, so beschloss ich die Veröffentlichung meiner kleinen Arbeit, nachdem ich den Stoff auf das geringste Maas zusammengedrängt, die typisch-schematische Darstellung chemischer Processe in den Vordergrund gestellt und das ganze in eine Form gebracht zu haben glaube, dass es als Vademecum beim Studiren und im Laboratorium, als Gang für den Unterricht zum Gebrauch für Principale, als wie auch zum Repetiren für Lehrlinge zu verwenden ist, besonders aber von den Candidaten der Pharmacie und Medicin, welche vor dem Examen sich noch einmal kurz und übersichtlich mit diesem Zweig der Wissenschaft beschäftigen wollen.

Dass es nicht meine Absicht sein kann, jene Lücke in der Literatur durch diesen „Grundriss“ ausfüllen zu wollen, bedarf wohl keiner Erwähnung, wohl aber soll die Lücke hiermit verdeckt werden, so lange, bis ein ausführliches

Lehrbuch der Pharmacie erscheint, welches den modernen Ansichten in dieser Richtung Genüge leistet.

Wegen der knappen Form und der bisweilen fast zu kurz gefassten Sprache bitte ich um Nachsicht. Denn gerade diese Kürze im Manuscript war beim praktischen Gebrauch desselben als besonders zweckentsprechend mir empfohlen worden, und ausserdem sollte Alles vermieden werden, was den Preis des Werkchens unnütz erhöhen könnte.

Ortrand, Mai 1869.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die Veranstaltung einer zweiten Auflage meines „Grundrisses der pharmaceutischen Chemie“ erfüllt mich in doppelter Hinsicht mit Freude, weil einmal mir dadurch der Beweis geliefert ist, dass das Buch, trotz mancherlei Mängel und Fehler der ersten Auflage, gute Aufnahme gefunden hat, sodann aber mir Gelegenheit geboten ist, diese Mängel abzustellen.

Mit Rücksicht auf das Erscheinen der deutschen Reichs-Pharmacopöe, welche dem Buche zu Grunde gelegt ist, mit Rücksicht auf eine grosse Zahl von Präparaten, welche erst seit der neuesten Zeit Aufnahme in den Arzneischatz gefunden haben, mit Rücksicht auf vielfach veränderte Anschauungen im Gebiete der theoretischen Chemie, ist eine vollständige Neubearbeitung des gesammten Materials von mir vorgenommen worden.

Eine kurze Einleitung gewährt einen Ueberblick über Entstehung und Entwickelung der Typentheorie; für Bereitung wichtiger Körper sind mehrere Methoden angegeben, nach denen, je nach Verhältniss, gearbeitet werden kann; viele Prüfungsmethoden sind theils neu aufgenommen, theils schärfer präcisirt; bei einschlagenden Artikeln sind maassanalytische Methoden angegeben; auch Gegenstände, welche

nicht direct der pharmaceutischen Chemie angehören, sind abgehandelt, wenn solche Repräsentanten grosser Gruppen sind, ohne welche ein abgerundetes Bild des Ganzen nicht zu geben gewesen wäre; der neuesten Nomenclatur ist überall eingehend Rücksicht geschenkt; der Hauptschwerpunkt ist, wie bei der ersten Auflage, auf die typisch-schematische Darstellung der chemischen Processe gelegt.

Somit übergebe ich auch diese zweite Auflage den Fachkreisen, wünschend, dass sie eine freundliche Aufnahme finden möge.

Oberwiesenthal im Erzgebirge, Juli 1875.

Der Verfasser.

Vorwort zur dritten Auflage.

Bei der Bearbeitung dieses Buches ist in erster Linie den veränderten Anschauungen, welche sich über Zusammensetzung und Bildung chemischer Verbindungen Bahn gebrochen haben, Rechnung getragen worden. Wenn hierbei der Theorie der Atomverkettung der Vorzug gegeben wurde, so geschah dies nicht, weil diese als einzig richtig erachtet wird, sondern weil auf Grund derselben die Publicationen der hervorragendsten Fachschriften (Berichte d. deutschen Chem. Gesellschaft, Chemische Industrie, Dingler's Polyt. Journal, Archiv d. Pharmacie, Pharm. Zeitung und Centralhalle) erfolgen, weil das Reichs-Patentamt dieselbe adoptirt hat und weil vor Allem die neue deutsche Pharmakopöe auf Basis derselben bearbeitet ist.

Dass den neuen Prüfungsmethoden, insbesondere den in umfassendster Weise angeordneten Titrirmethoden besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde, wird man als selbstverständlich voraussetzen.

Besonderes Gewicht ist auf Construction der Gleichungen, welche die bei der Darstellung oder Prüfung der Chemikalien sich abspielenden Processe erklären, gelegt worden.

Das Buch ist, wie bereits aus dem erweiterten Umfange ersichtlich, nach allen Seiten hin vermehrt worden; das Systematische in demselben ist mit grösserer Consequenz durchgeführt worden, als bisher. Es sind Repräsentanten aller wichtigeren Gruppen besprochen worden, um einen möglichst geschlossenen Rahmen für das ganze chemische Lehrgebäude zu gewinnen. Bei alledem wurde das Ziel, einen Grundriss, nicht aber ein Lehrbuch zu schaffen, unverrückt im Auge behalten und wird gebeten, beim Anlegen des kritischen Massstabes sich dieses Umstandes freundlichst zu erinnern.

Leipzig-Schönefeld, Februar 1883.

Der Verfasser.

Inhalt.

	Seite.
Einleitung	1
Wasserstoff	14
Chlor	15
Brom	23
Jod	25
Fluor	29
Sauerstoff	30
Schwefel	35
Stickstoff	43
Phosphor	49
Arsen	55
Antimon	60
Bor	69
Kiesel	70
Kohlenstoff	72
Kalium	81
Natrium	110
Ammonium	126
Baryum	133
Strontium	136
Calcium	136
Magnesium	145
Aluminium	149
Chrom	156
Eisen	158
Mangan	178
Zink	181
Cadmium	189
Kupfer	190
Blei	198
Wismuth	204
Zinn	207
Silber	210
Quecksilber	215
Gold	227
Platin	229

Seite.
Complicirtere Kohlenstoffverbindungen 232
Kohlenwasserstoffe 235
Alkohole 247
Aether 260
Schwefelalkohole und Schwefeläther 262
Aldehyde und Ketone 262
Säuren 266
Zusammengesetzte Aether 289
Amine und Amide der Fettkörper 305
Kohlehydrate 317
Aromatische Verbindungen 335
Alkaloide 369

Druckfehler.

Seite 240, Z. 17 v. u., statt Monochloräthan lies Monochlormethan.

Einleitung.

Berzelius gründete auf die Gesammtforschungen seiner Zeitgenossen Wenzel, Richter, Proust, Dalton, Davy u. A. die Radicaltheorie, welche ein halbes Jahrhundert hindurch die allein geltende blieb. Er stellte die electro-chemische Reihe der Elemente auf und nahm in jeder Verbindung das Vorhandensein eines electropositiven oder negativen Körpers an; es waren nach dieser Auffassung im Kali (Ka . O), im Aether (C_4H_5 . O), in der Essigsäure (C_4H_3 . O HO) Ka, C_4H_5 und C_4H_3 die positiven Radicale, O das negative Radical in diesen Verbindungen. Dass der negative O in ein positives Radical, oder dass gar für den positiven H andere negative Elemente in positive Radicale eintreten könnten, hielt er nicht für möglich.

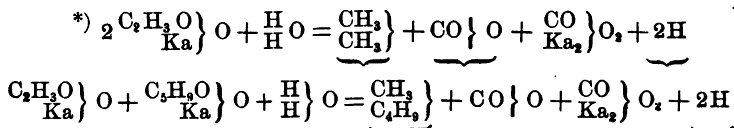
Die Möglichkeit des ersteren Falles wurde jedoch von Wöhler und Liebig in ihren Arbeiten durch Annahme des sauerstoffhaltigen Radicals Benzoyl ($C_{14}H_5O_2$), dem später andere folgten, nachgewiesen, während gegen die Annahme des letzteren die Arbeiten von Gay-Lussac und Dumas zeugten, welche in Wachs und Terpentinöl, durch Behandeln mit Chlor, dieses ausscheidendem Wasserstoff vollständig substituirten. Nachdem nun Dumas durch Einführung von Cl in Essigsäure unter entsprechender Ausscheidung von H, die Trichloressigsäure als selbstständige, salzbildungsfähige Verbindung dargestellt hatte*), Melsens aber durch Zuführung von H, unter entsprechender Wiederausscheidung von Cl, die Essigsäure wieder regenerirt hatte, nahm auch Berzelius das Princip der Substitution an, gleichzeitig aber die Existenz eines Paarlings, in welchen allein der Sauerstoff einzutreten vermöchte. Er schrieb nun Essigsäure: $C_2O_3 + C_2H_3 + HO$ und die Trichloressigsäure: $C_2O_3 + C_2Cl_3 + HO$.

*) $C_4H_4O_4 + 6\,Cl = C_4HCl_3O_4 + 3\,HCl$.

Während Kolbe diese Lehre von den gepaarten Radicalen nun auf Grund seiner electro-chemischen Versuche mit essigsaurem und valeriansaurem Kalium, aus deren Lösungen Methyl und Kohlensäure, resp. Methyl und Butyl und Kohlensäure am positiven, Wasserstoff am negativen Pol abgeschieden wurde *), weiter entwickelte, führte Wurtz zuerst für die fetten Säuren den schriftlichen Ausdruck dieser Erscheinungen ein, indem er, Ameisensäure $\left(\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O\right)$ als Ausgangspunkt annehmend, Essigsäure $\left.\begin{matrix}C(CH_3)O\\H\end{matrix}\right\}O$, Propionsäure, $\left.\begin{matrix}C(C_2H_5)O\\H\end{matrix}\right\}O$, und so fort, bezeichnete.

Weitere Arbeiten, welche von grossem Belang auf die Begründung einer neuen Theorie wurden, waren die von Williamson und Bertholet über die Constitution des Aethers ausgeführten. In Verfolg des Ampère'schen Gesetzes „Gleiche Volumina gasförmiger Körper enthalten eine gleiche Anzahl von Molekulen“ wurde das weitere Gesetz „Ein Molekul einer organischen Verbindung nimmt in Gasform den Raum von zwei Volumeinheiten ein“ entwickelt; als Volumeinheit gilt der Raum von 1 Mol. $H = H_2$. Die Begriffe „Atom und Molekul“ wurden nun folgendermassen präcisirt. Atome sind die kleinsten, von einer Wärmesphäre umgebenen Mengen der Elemente, welche in Verbindungen bestehen können; Molekule sind die denkbar kleinsten Mengen der Materie, welche im freien Zustande bestehen können: Molekule sind Zusammenlagerungen von Atomen. — Es wurde nun bei der Berechnung der Dampfdichte des Aethers festgestellt, dass dieser, mit der bisherigen Formel C_4H_5O, im Gegensatz zu jenem Gesetz, nur ein Volumen Wasserstoff ausfülle, die Formel also verdoppelt werden müsse. Aber auch gewisse Zersetzungen wiesen darauf hin, dass das Alkoholradical C_4H_5 zweimal im Aether vorhanden sein müsse, und durch O, welcher von nun ab, nebst vielen anderen Elementen, als zweiatomig, oder zweiwerthig ($O = O_2 = 16$) angenommen wurde, zusammengehalten würde. $\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O\right)$.

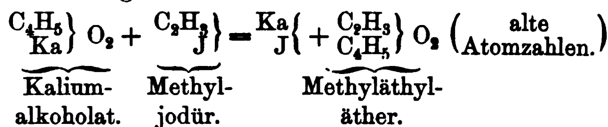
Diese Verdoppelung der Atomgewichte war nothwendig, weil sich dieselben in der That als kleinste Mengen erwiesen hatten, welche in Verbindungen eintreten können, als die kleinsten Wirkungswerthe dieser Elemente. Von den vielen Beweisen, welche für die Nothwendigkeit der Verdoppelung der alten Aetherformel geführt



*) $2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ka\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O=\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}}+\underbrace{CO\}}O+\left.\begin{matrix}CO\\Ka_2\end{matrix}\right\}O_2+\underbrace{2H}$

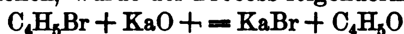
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ka\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\Ka\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O=\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\}}+CO\}O+\left.\begin{matrix}CO\\Ka_2\end{matrix}\right\}O_2+\underbrace{2H}$

wurden, mögen noch erwähnt sein: — die Bildung der Doppeläther bei Einwirkung von weingeistiger Kalilösung (Kaliumalkoholat) auf die Jodverbindung eines anderen Alkoholradikals:



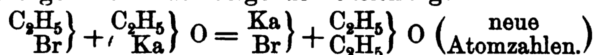
$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Ka\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Kalium-alkoholat.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\J\end{matrix}\right\}}_{\text{Methyljodür.}} = \left.\begin{matrix}Ka\\J\end{matrix}\right\{ + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Methyläthyläther.}} \left(\begin{matrix}\text{alte}\\\text{Atomzahlen.}\end{matrix}\right)$$

und die, auf ähnliche Weise geschehene Bildung von Aether bei der Behandlung von Bromäthyl mit weingeistiger Kalilösung. Würde in diesem Falle der Weingeist der Kalilösung eben nur als Lösungsmittel dienen, würde der Process folgendermassen verlaufen:



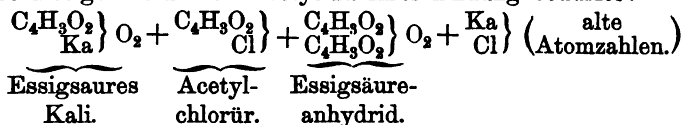
$$C_4H_5Br + KaO + = KaBr + C_4H_5O$$

und die alte Formel behielte ihre Berechtigung; es nimmt jedoch, wie Berthelot, mit der Waage in der Hand, nachgewiesen, der Alkohol, in welchem das Kali gelöst ist, mit Theil an der Zersetzung und diese geschieht nach folgender Gleichung:



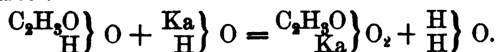
$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Ka\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Ka\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \left(\begin{matrix}\text{neue}\\\text{Atomzahlen.}\end{matrix}\right)$$

Nachdem schon durch frühere Arbeiten Graham's und Liebig's eine Mehrbasicität der Mineralsäuren festgestellt worden war, übertrug Gerhard nun diese Anschauungen auf die organischen Säuren. Er stellte zunächst fest, dass, ähnlich wie zur Bildung des Aethers 2 Mol. Weingeist gehören, auch die wasserleere Essigsäure 2 Mol. Acetyl zu ihrer Bildung bedürfte:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ka\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsaures Kali.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Acetylchlorür.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsäureanhydrid.}} + \left.\begin{matrix}Ka\\Cl\end{matrix}\right\} \left(\begin{matrix}\text{alte}\\\text{Atomzahlen.}\end{matrix}\right)$$

Das Essigsäureanhydrid mit dieser Formel füllt dampfförmig den Raum von 2 Mol. H, entspricht daher auch völlig dem vorerwähnten Gesetze. Wir verwerfen daher die alte Formel ($C_4H_3O_3$) und schreiben, für O und C das Atomgewicht verdoppelt, Essigsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$, und können in dieser einbasischen Säure, welche wir uns als Wasser denken können, in welchem die Hälfte des Wasserstoffes substituirt ist durch das einbasische Radical Acetyl, die andere Hälfte des Wasserstoffes durch jedes einatomige Element substituiren, um ein Salz zu erhalten:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ka\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Zweibasische Säuren können zwei Reihen von Salzen bilden. Man kann sich dieselben denken als zwei Wasser $\left(\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)$, in

welchem die Hälfte des Wasserstoffes substituirt ist durch ein zweibasisches Säureradical $\left(\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_2\right)$; je nachdem nun die andere Hälfte des Wasserstoffes ganz, oder wiederum nur zur Hälfte substituirt ist durch ein basisches Radical, hat man ein *neutrales* $\left(\left.\begin{matrix}SO_2\\Ka_2\end{matrix}\right\} O\right)$ oder ein *saures Salz* $\left(\left.\begin{matrix}SO_2\\KaH\end{matrix}\right\} O_2\right)$. — Aehnliche Verhältnisse ergaben sich nun auch für die *mehrsäurigen Basen*, besonders in der Erkennung des Glycerins als dreisäurigen Alkohol, und den aus dieser Entdeckung gezogenen Consequenzen. — Endlich wies die von *Schiel* angedeutete Wichtigkeit der *homologen Reihen*, Verbindungen, welche, bei sonst gleichem Radical und analogem Verhalten, eine gleichmässig fortschreitende Zunahme um CH_2 zeigen, im Verein mit allen vorher angedeuteten Entdeckungen, darauf hin, die Körper zu ordnen, in ein System zu bringen, sie so zu bezeichnen, dass ihre Constitution, ihre Hingehörigkeit, aus der Formel sofort ersichtlich sei.. Zu dem Zweck führte *Gerhardt* die *Typen* in die Chemie ein. *Gerhardt* hatte die Urtypen $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ Wasserstoff, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O$ Wasser und $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}$ Ammoniak und leitete von diesen oder ihren Multiplen alle Verbindungen ab. Wir haben die Constitution der *Säuren* bereits vorhin besprochen. *Basen* sind in demselben Sinne abzuleiten vom Typus Wasser, in welchem die Hälfte des typischen Wasserstoffes substituirt ist durch ein basisches Radical $\left(\left.\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\} O\right.$, Kaliumhydrat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} O$, Aethylalkohol$\Big)$. *Salze* sind abzuleiten vom Typus Wasser, in dem eine Hälfte Wasserstoff durch ein basisches, die andere Hälfte durch ein Säureradical ersetzt ist. $\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\Ka\end{matrix}\right\} O\right.$ salpetersaures Kalium, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O$ Essigsäureäthyläther$\Big)$. In *basischen Salzen* ist nur ein Theil des typischen Wasserstoffes durch ein Säureradical ersetzt, so, wie in sauren Salzen nur ein Theil desselben durch ein basisches Radical ersetzt war $\left(\left.\begin{matrix}Pb\\NO_2H\end{matrix}\right\} O_2\right)$. *Anhydride* werden abgeleitet vom Typus Wasser, in dem sämmtlicher Wasserstoff durch gleiche basische oder Säureradicale substituirt ist. $\left(\left.\begin{matrix}Ka\\Ka\end{matrix}\right\} O\right.$ Kaliumoxyd, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} O$ Essigsäureanhydrid$\Big)$. Der Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ dient zur Ableitung einfachster Verbindungen $\Big(\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}$, Chlornatrium, $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$ Chlorwasserstoff$\Big)$ während vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} N$ die, zuerst von *Hoffmann* und *Wurtz* dargestellten, später auch von

Anderen weiter untersuchten, **Amine** und **Amide** abzuleiten sind. — Während Gerhardt diese Formeln ausschliesslich als Classificationsbilder betrachtete, wurden sie von Kékulé und Anderen erweitert und zu Substitutionsformeln umgearbeitet. Diese letzteren, welche besonders bei complicirteren Verbindungen von grossem Werthe sind, zeigen sowohl diejenigen Atomgruppen, welche an Zersetzungen Theil nehmen, substituirt werden, als auch diejenigen, welche nicht Theil daran nehmen, jedoch bei einer Reihe von Verwandlungen immer wieder als selbstständige Atomcomplexe auftreten. So schreibt Kékulé die bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol entstehende Aethylschwefelsäure $\left(\left.\begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} SO_2 \\ C_2H_5H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \right)$ $\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ \ddot{SO_2} \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}$ und leitet sie ab vom gemischten Typus $\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}$. Nach der Gerhardt'schen Formel würde die Aethylschwefelsäure als saures Salz erscheinen; die Kékulé'sche Schreibweise lässt diese Auffassung nicht zu. Sie zeigt jedoch, wie 2H verschwinden, und dafür SO_2 substituirt ist, von welchem Radical die beiden übrigen Wasserstoffatome um so kräftiger zusammengehalten werden.

Milchsäure ($C_3H_6O_3$), welche in der Wärme zersetzt wird in Aldehyd und Ameisensäure (CH_2O_2), oder bei weiterer Einwirkung, in Kohlenoxyd (CO), Aldehyd (C_2H_4O) und Wasser (H_2O), leitet Kékulé ab vom erweiterten

$$\text{Typus} \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}, \text{ und schreibt sie demgemäss } \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \end{matrix}\right\} \\ \left.\begin{matrix} C_2''H_4 \\ \ddot{CO} \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}$$

Aber auch die typische Schreibweise und mit ihr die **Typentheorie** hat neueren Anschauungen weichen müssen, denen zufolge das Symbol eines chemischen Körpers, die ihm entsprechende Formel, ein wirkliches Bild seiner inneren Constitution ausdrücken soll (Constitutionsformel). Diese Lehre, welche als die **Theorie der Atomverkettung** bezeichnet wird, ist auf folgende Annahmen begründet.

Wie durch Experiment festgestellt ist, vereinigen sich 1 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Chlor zu 2 Volumen Chlorwasserstoff, 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Wasserdampf, 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol.

Ammoniakgas. Es findet also unter gegebenen Verhältnissen eine Verdichtung der Componenten statt, so, dass aus der chemischen Vereinigung verschiedener Stoffe im dampfförmigen Zustande stets der Menge nach zwei Volumina (dasjenige des Wasserstoffes = 1 gedacht) des neu gebildeten Stoffes hervorgehen. Dasselbe findet bei anderen Verbindungen statt.

Alle gedachten Volumina enthalten eine gleich grosse Anzahl von Molekulen, welche sich von einander durch ihre specifische Schwere (diejenige des Wasserstoffes = 1 gedacht) unterscheiden. Da nun Molekule aus Atomen gebildet werden, so muss das Molekulargewicht eines chemischen Körpers gleich sein der Summe der Gewichte der das Molekul bildenden Atome. Auch die Atomgewichte sind relative Mengen, welche auf Wasserstoff (1 Atom Wasserstoff = 1 gedacht) zurückzuführen sind.

Man hat ermittelt, dass ein Volumen Sauerstoff 16 mal so schwer ist, wie ein gleich grosses Volumen Wasserstoff, während ein eben so grosses Volumen Chlor $35{,}5$ mal so schwer ist, wie dieses. Diese Mengen, welche zugleich die geringsten Quanten sind, welche in eine Verbindung eintreten können, bilden somit die Atomgewichte der betreffenden Elemente, während die aus den Zusammenlagerungen resultirenden Zahlen, z. B. 16 Gemth. Sauerstoff + 2 Gemth. Wasserstoff = 18 Gemth. (= 2 Vol.) Wasserdampf, die Molekulargewichte der entsprechenden Verbindungen repräsentiren.

Wie bereits oben mit anderen Worten ausgedrückt, sind die Molekularvolumen aller gasförmigen Körper gleich gross, d. h. jedes Molekul irgend eines gasförmigen Körpers füllt unter gleichen physikalischen Verhältnissen (Druck und Wärme) den Raum von 2 Vol. Wasserstoff aus (Ampère'sches Gesetz). Dividirt man das Molekulargewicht eines solchen durch sein specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1), so erhält man den Ausdruck für das Molekularvolumen desselben und dieses beträgt für alle unzersetzt flüchtigen Körper 2. Selbstverständlich muss das Molekulargewicht jedes chemischen Körpers, einerlei ob Verbindung oder Element, gleich sein dem doppelten seines spec. Gewichtes im gasförmigen Zustande.

Es ist aus den Verbindungshältnissen des Wasserstoffes und des Sauerstoffes ersichtlich, dass deren Molekule aus zwei Atomen bestehen müssen, welche durch eine Wärmesphäre von einander entfernt und durch irgend welche Kraft in Spannung zu einander gehalten werden. Dasselbe findet bei allen Atomgruppirungen und Molekularlagerungen statt. In gleicher Weise ist die Mehrzahl der bekannten Elemente zusammengesetzt, nur Phosphor und Arsen enthalten vier Atome im Molekul, während Quecksilber, Zink und

Cadmium aus einatomigen Molekulen bestehen sollen. Bei den erstgenannten ist das spec. Gewicht doppelt so gross, wie das Atomgewicht, bei den letztgenannten ist es nur halb so gross.

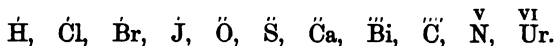
Aus dem Voraufgegangenen ist ersichtlich, dass die Symbole der Elemente Atomwerthe, diejenigen der Verbindungen aber Molekularwerthe ausdrücken (Molekularformeln sind).

Eine sehr wichtige Rolle in der neueren Chemie spielt die Sättigungsfähigkeit der Atome, die Werthigkeit der Elemente, deren Atomigkeit oder Affinivalenz. Schon aus dem früher Angeführten ist es ersichtlich, dass verschiedene Atome einzelner Elemente eine verschieden grosse Anzahl Atome anderer Elemente zur gegenseitigen Absättigung bedürfen. So erfordert der Stickstoff 3 Atome, der Sauerstoff 2 Atome, das Chlor aber nur 1 Atom Wasserstoff zu einer geschlossenen Verbindung. Ein ähnliches Verhalten findet zwischen allen Elementen statt. Nimmt man die Werthigkeit des Wasserstoffes = 1 an, so giebt es ein-, zwei-, drei-, vier- und sechswerthige Elemente; ein Theil der zweiwerthigen tritt auch vier- und sechswerthig, ein Theil der dreiwerthigen zugleich fünfwerthig auf. Einwerthige Elemente resp. deren Atome bedürfen einwerthige Elemente resp. deren Atome zur Bildung einer chemischen Verbindung, zur gegenseitigen Absättigung, zum Ausgleich ihrer Spannkräfte. Ein zweiwerthiges Atom bedarf eines anderen zweiwerthigen Atomes oder zweier einwerthiger Atome zur gegenseitigen Bindung. Ein dreiwerthiges Atom erfordert ein dreiwerthiges, ein zwei- und ein einwerthiges Atom oder drei einwerthige Atome zum Ausgleich der Kräfte, zur Befriedigung der gegenseitigen Sättigungscapacität u. s. w. u. s. w. Dividirt man das Atomgewicht eines Elementes durch dessen Werthigkeitscoëfficienten, so ergibt der Quotient sein Aequivalentgewicht.

Werthigkeitstafel der Elemente.

Ein-,	Zwei-,	Drei-.	Vier-,	Drei- u. fünf-	Sechswerthige
			Elemente		
Wasserstoff	Sauerstoff	Wismuth	Kohlenstoff	Stickstoff	Uran
Chlor	Schwefel	Gold	Silicium	Phosphor	Wolfram
Brom	Selen		Aluminium	Arsen	Molybdän
Jod	Tellur		Chrom	Antimon	
Fluor	Baryum		Eisen		
Kalium	Calcium		Mangan		
Natrium	Strontium		Kobalt		
Lithium	Magnesium		Nickel		
Silber.	Zink		Zinn		
	Cadmium		Platin		
	Kupfer				
	Blei				
	Quecksilber				

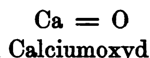
Man bezeichnet die Werthigkeit durch die entsprechende Anzahl Striche oder römische Zahlen über den Symbolen, z. B.:



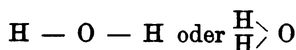
Werden die Elemente resp. deren Atome in Verbindungen eingeführt, so wird, um deren Constitution klar zu legen, die Werthigkeit durch seitwärts stehende Striche ausgedrückt, um die Verkettung der Atome, die Struktur der Verbindung zu zeigen (Strukturformeln).

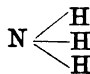
Beispiele:

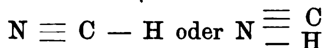

Chlorwasserstoff

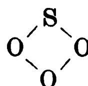

Calciumoxyd


Borstickstoff


Wasser


Ammoniak

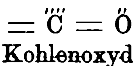

Cyanwasserstoff


Schwefelsäureanhydrid.

Indessen erfolgt nicht überall eine völlige Absättigung der Verwandtschafts-Einheiten, sondern es können unter Umständen auch deren ungesättigt zurückbleiben. Auf diese Weise erklärt man die Constitution der zusammengesetzten Radicale. Diese vermögen, wie die einfachen Radicale (Elementaratome), in Verbindungen einzutreten, jene sowohl, wie sich unter einander, zu substituiren. Ihre Werthigkeit wird durch die Zahl der zur Wirkung nicht gelangenden Verwandtschafts-Einheiten bestimmt.

Beispiel:


Cyan,
einwerthiges Radical,


Kohlenoxyd,
zweiwerthiges Radical.

Während fast alle Elemente in Verbindung sich derart mit einander verketten, dass von je zwei Valenzen, Sättigungseinheiten, eine verschluckt wird, gestaltet sich dieses Verhältniss beim Kohlenstoff in einer grossen Anzahl von Verbindungen anders. Dieses Verhältniss wird im zweiten Abschnitte dieses Buches eingehender erörtert werden.

In dem ersten Theile, welcher die pharmaceutisch wichtigen Elemente, mit Ausschluss des Kohlenstoffes, behandeln soll, treten Säuren, Basen und Salze als wichtigste Atomgruppirungen hervor.

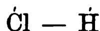
Die Elemente selbst werden nicht in Werthigkeitsgruppen, sondern ihrer chemischen Zusammengehörigkeit, mit Bezug auf Analogien und Verhalten zu einander, entsprechend abgehandelt werden. Es werden folgen:

	Elemente	Sym'ole	Werthigkeitscoëfficient	Atomgewicht	Aequivalentgewicht
Haloïde.	Wasserstoff	H	1	1	1
	Chlor	Cl	1	35,5	35,5
	Brom	Br	1	80	80
	Jod	J	1	127	127
	Fluor	F	1	19,1	19,1
	Sauerstoff	O	2	16	8
Metalloïde.	Schwefel	S	2	32	16
	Stickstoff	N	3	14	4,67
	Phosphor	P	3	31	10,33
	Arsen	As	3	75	25
	Antimon	Sb	3	120	40
	Bor	B	3	11	3,66
	Silicium	Si	4	28	7
	Kohlenstoff	C	4	12	3
Alkalimetalle.	Kalium	K	1	39	39
	Natrium	N	1	23	23
	Lithium	Li	1	7	7
Erdmetalle.	Calcium	Ca	2	40	20
	Baryum	Ba	2	137	68,5
	Strontium	Sr	2	87,3	43,75
	Magnesium	Mg	2	24	12
	Aluminium	Al	4	27,4	6,85
Unedle Metalle.	Eisen	Fl	4	56	14
	Mangan	Mn	4	55	13,75
	Chrom	Cr	4	52,4	13,1
	Zink	Zn	2	65	32,5
	Cadmium	Cd	2	112	56
	Kupfer	Cu	2	63,2	31,6
	Blei	Pb	2	207	103,5
	Wismuth	Bi	3	208	69,33
	Zinn	Sn	4	118	29,5
Edle Metalle.	Silber	Ag	1	108	108
	Quecksilber	Hg	2	200	100
	Gold	Au	3	196,7	65,6
	Platin	Pt	4	197,4	49,35

Der zweite Theil wird die wasserstoffhaltigen Kohlenstoff-Verbindungen (organisch-pharmaceutische Chemie) behandeln.

Zwischen den Säuren unterscheidet man Haloïd-, Oxy- und Sulfosäuren.

Haloïdsäuren sind die Verbindungen der Haloïde (Chlor, Brom, Jod, Fluor) mit Wasserstoff. Der Wasserstoff in ihnen ist durch ein Metall substituirbar; der andere Component ist als einfaches Säureradical zu betrachten


Chlorwasserstoffsäure.


Bromwasserstoffsäure.

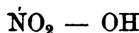

Jodwasserstoffsäure.

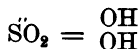
Die diesen Säuren entsprechenden Schwefel-(Selen- und Tellur-) verbindungen

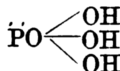

Schwefelwasserstoff

bilden eine Gruppe für sich.

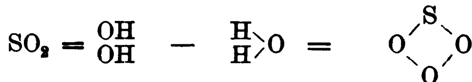
Oxysäuren enthalten ein zusammengesetztes sauerstoffhaltiges Radikal, welches mit 1 — x Atomen Hydroxyl —O—H (einwerthige ungesättigte hypothetische Atomgruppe) verkettet ist; der Wasserstoff des Hydroxyles ist durch gleichwerthige Metalle substituirbar. Je nachdem 1, 2, 3 oder x Hydroxyl und mit ihm 1, 2, 3 oder x substituirbare Wasserstoffatome vorhanden sind, werden die Säuren 1, 2, 3 oder x basisch genannt.


Salpetersäure, einbasisch,

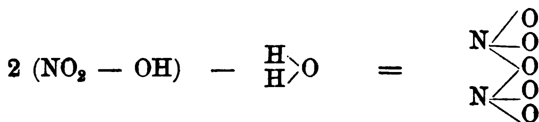

Schwefelsäure, zweibasisch,


Phosphorsäure, dreibasisch.

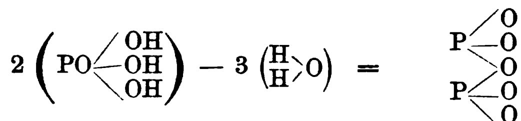
Entweder durch direkten Austritt von Wasser:


Schwefelsäure. Wasser. Schwefelsäurenhydrid

oder unter gleichzeitiger Zusammenlagerung mehrerer Säurenmoleküle:


Salpetersäure Wasser Salpetersäuranhydrid

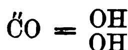
bisweilen auch unter Austritt mehrerer Wassermoleküle



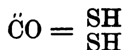
Phosphorsäure Wasser Phosphorsäureanhydrid

entstehen die Säureanhydride. Erfolgt jedoch der Wasseraustritt derart, dass in der Säure noch Wasserstoffatome zurückbleiben, so heissen jene nunmehr anhydrische Säuren.

Sulfosäuren enthalten an Stelle des Sauerstoffes Schwefel.



Kohlensäure



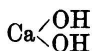
Sulfocarbonsäure.

Den Säuren ganz analog sind die Basen zusammengesetzt, nur dass, wo bei jenen ein Säureradikal vorhanden ist, bei diesen ein basisches Radikal (Metall) die Verbindung abschliesst. Die Basen werden, je nachdem 1, 2, 3 oder x Hydroxylgruppen in ihnen vorhanden sind, als 1, 2, 3 oder x säurig bezeichnet.

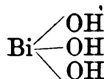
Oxydbasen.



Kaliumhydroxyd

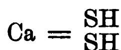


Calciumhydroxyd



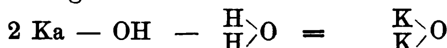
Wismuthhydroxyd.

Sulfobase.

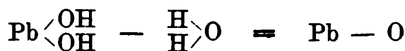


Calciumhydrosulfat.

Genau wie bei den Säuren werden auch bei den Basen durch Wasseraustritt resp. unter gleichzeitiger Vereinigung mehrerer Moleküle die Anhydride gebildet.



Kaliumhydroxyd Wasser Kaliumoxyd.



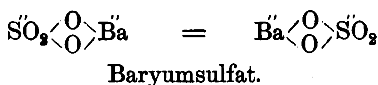
Bleihydroxyd Wasser Bleioxyd.

Die Anhydride der Oxydbasen heissen auch Metalloxyde. Da einzelne Metalle mehrfache Verbindungen mit Sauerstoff eingehen, so unterscheidet man diese unter einander durch die Vorsilben sub, sesqui und super, per oder hyper, auch wohl der Reihe nach mit Mon-, Di-, Trioxyd etc.

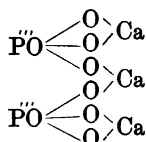
Salze kann man nach Belieben betrachten als Säuren, in welchen der substituirbare Wasserstoff ganz oder theilweise durch basische Radikale, oder als Basen, in welchen der substituirbare Wasserstoff durch Säureradikale ersetzt worden ist.

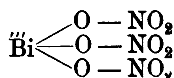


Kaliumnitrat



Baryumsulfat.

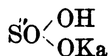


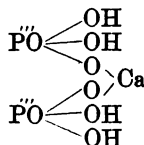


Calciumphosphat. Wismuthnitrat.

Sind, wie bei den vorstehend gezeichneten Salzen, sämmtliche verfügbare Wasserstoffatome einer Säure durch Metall substituirt, so heisst das Salz ein neutrales.

Ist in einer Säure nur ein Theil durch Metall ersetzt, so heisst das Salz ein saures.

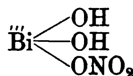




Saures Kaliumsulfat. $^2/_3$ saures Calciumphosphat.

Ist dagegen in einer Base nur ein Theil des substituirbaren Wasserstoffes durch Säureradical vertreten, so wird das Salz als ein basisches bezeichnet.

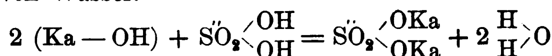




Basisches Bleinitrat. $^1/_3$ basisches Wismuthnitrat.

Ueber die sonstige Nomenklatur der Salze scheint man jetzt endlich zur Ruhe gekommen zu sein, wenigstens hat die neue Reichspharmakopöe für ihren Wirkungskreis darüber entschieden. Man ist hierbei von folgenden Erwägungen ausgegangen.

Betrachtet man die einfachste Bildung eines Salzes, so erfolgt dieselbe als eine Vereinigung einer Säure mit einer Base unter Austritt von Wasser.



Man erinnere sich nun aus früher Gesagtem, dass man ebensogut den Wasserstoff in den Hydroxylgruppen der Säure durch die Base, als wie den betreffenden Wasserstoff in den Hydroxylgruppen der Base durch das Säureradical ersetzt annehmen kann. In keinem Falle ist jedoch in der neuen Verbindung ein Oxyd (Ka_2O) oder eine Säure (H_2SO_4) vorhanden und man kann daher nicht gut von einem schwefelsauren Kali (resp. Kaliumoxyd) reden, sondern muss wohl oder übel einen anderen Ausdruck dafür wählen. Die Pharmakopöe setzt an Stelle des Oxydes den Namen des Metalles (schwefelsaures Kalium), während sonst in der Literatur ganze Reihen von Salzen durch die Endungen der sie mitbildenden Säuren deklarirt werden (Sulfide, Sulfate, Sulfite, Hyposulfite).

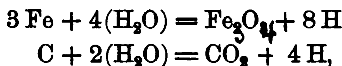
Wasserstoff,

entdeckt 1766 von Cavendish, benamt von Lavoisier.
H = 1 (Aequivalentgewicht 1).

Vorkommen: Wasserstoff soll im reinen, freien Zustande Bestandtheil der Sonnenatmosphäre sein, kommt auf unserem Planeten nur spurenweise (in vulkanischen Gasen) vor, bildet aber in Verbindung mit Sauerstoff das Wasser, und ist als solches integrirender Bestandtheil der atmosphärischen Luft und aller organischen und unorganischen Körper, welche Wasserelemente enthalten. In Verbindung mit Schwefel und Stickstoff bildet er das, bei der Entmischung anderer Verbindungen natürlich auftretende, Schwefelwasserstoff- und Ammoniakgas.

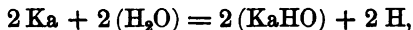
Gewinnung: Man erhält den Wasserstoff durch Zersetzung des Wassers,

1) beim Leiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen oder über glühende Kohlen:



$$3\,Fe + 4(H_2O) = Fe_3O_4 + 8\,H$$
$$C + 2(H_2O) = CO_2 + 4\,H,$$

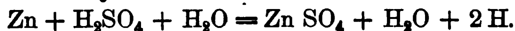
2) bei der Oxydation von Kalium oder Natrium in Wasser



$$2\,Ka + 2\,(H_2O) = 2\,(KaHO) + 2\,H,$$

3) bei der Analyse des Wassers durch den electrischen Strom,

4) oder bei der Zersetzung des Wassers durch ein Metall (Zink oder Eisen) bei Gegenwart von Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure



$$Zn + H_2SO_4 + H_2O = Zn\,SO_4 + H_2O + 2\,H.$$

Eigenschaften: Der Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches, untauglich zum Athmen, selbst brennbar ist, obwohl es das Verbrennen nicht unterhält, gemischt mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft das höchst explosible Knallgas bildet und nur durch Anwendung des stärksten Druckes und der niedrigsten Temperaturverhältnisse zur Flüssigkeit com-

primirbar ist. Er ist 14mal leichter als atmosphärische Luft, und wird daher zur Füllung der Luftballons verwendet. Seine Wirksamkeit in statu nascendi ist sehr gross und wird diese benutzt zur Gewinnung von Arsen- und Antimonwasserstoffgas; nicht minder wesentlich ist sein Reductionsvermögen in höherer Temperatur für Sauerstoffverbindungen, und wird hiervon Gebrauch gemacht zur Reindarstellung von Eisen und Kupfer; ferner für Chlorverbindungen, wovon zur Abscheidung von Silber aus Chlorsilber Gebrauch gemacht wird. Der Wasserstoff vermag einzelne Metalle, besonders Palladium, in feinvertheiltem Zustande zu durchdringen; so durchdrungene Metalle werden als Legirungen angesehen.

Chlor,

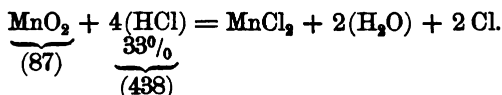
entdeckt 1744 von Scheele (dephlogistisirte Salzsäure), erkannt und benamt von Davy.

$\overset{\prime}{Cl} = 35{,}_5$ (Aequivalentgewicht $35{,}_5$).

Vorkommen: Chlor kommt nirgends in freiem Zustande vor; an Natrium gebunden bildet es das massenhaft vorkommende Kochsalz, an Kalium gebunden den Sylvin, an Kalium und Magnesium den Carnallit.

Gewinnung:

1) Erhitzen von Braunstein mit Salzsäure, fabrikmässig:



$$\underbrace{MnO_2}_{(87)} + \underbrace{4(HCl)}_{\substack{33\% \\ (438)}} = MnCl_2 + 2(H_2O) + 2\,Cl.$$

Das entstehende Manganchlorür wird durch den Weldon-Process in Superoxyd zurück verwandelt (Regenerationsverfahren), indem man der erwärmten Lösung unter Zuführung von Sauerstoff Kalkmilch zusetzt:



$$MnCl_2 + Ca(HO)_2 = CaCl_2 + Mn(HO)_2$$



$$Mn(HO)_2 + O = H_2O + MnO_2.$$

2) Erhitzen von Braunstein und Kochsalz mit Schwefelsäure (und Wasser):



$$MnO_2 + 3(H_2SO_4) + 2(NaCl) = 2(NaHSO_4) + MnSO_4 + 2(H_2O) + 2Cl$$

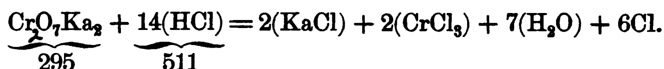
Einfachste Verhältnisse: $4{,}_5$ MnO_2, 6 NaCl, 8 — 10 H_2O und 15 SH_2O_4.

3) Ueberleiten von Salzsäure und atmosphärischer Luft über, mit Kupfersulphatlösung imprägnirte, auf 400° erhitzte Ziegelsteine (Deacon's Process):



$$2(HCl) + O = H_2O + 2\,Cl.$$

4. Erhitzen von rothem chromsaurem Kalium mit Salzsäure



$$\underbrace{Cr_2O_7Ka_2}_{295} + \underbrace{14(HCl)}_{511} = 2(KaCl) + 2(CrCl_3) + 7(H_2O) + 6Cl.$$

Einfachste Verhältnisse: 8 Kaliumbichromat und 13 reine Chlorwasserstoffsäure, entsprechend 39 wässriger Säure von 32%.

5. Einwirkenlassen von Salzsäure auf chlorsaures Kalium, ohne zu erwärmen



$$KaClO_3 + 6(HCl) = KaCl + 3(H_2O) + 6Cl.$$

Hager empfiehlt, hierbei nicht Aequivalentverhältnisse zu berücksichtigen, sondern 25 Kaliumchlorat auf 250 Chlorwasserstoffsäure, von 25% anzuwenden.

6. Uebergiessen von Chlorkalk mit einer Säure behufs Räucherung in Krankenzimmern und zur Desinfection.



$$CaCl_2O_2 + 4(HCl) = CaCl_2 + 2(H_2O) + 4Cl.$$

Eigenschaften: Das Chlor ist ein grünes, übelriechendes, giftiges Gas, das durch Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit zu comprimiren ist; bei 0^0 krystallisirt aus wässrigen Lösungen des Chlors eine Verbindung von Chlor mit 5 Theilen Wasser, Chlorhydrat, welche, in verschlossene Röhren gebracht, erst bei 15^0 wieder schmilzt. Das spec. Gewicht für Chlor ist 2,47 (Luft = 1). Es vereinigt sich mit vielen Elementen direct, mit einzelnen unter Feuererscheinung. In statu nascendi bildet das Chlor ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel, insofern es wasserhaltigen Körpern Wasserstoff entzieht, damit Salzsäure bildend, und Sauerstoff freimacht. Es beruht hierauf seine Wirkung beim Bleichen, beim Desinficiren, beim Zerstören von Farben und Gerüchen:



$$H_2O + 2Cl = 2(HCl) + O.$$

Wasser vermag Chlor in verschiedenen Verhältnissen zu lösen. Die grösste Absorbtionsfähigkeit ist bei 10^0, weshalb bei der Bereitung des Chlorwassers,

Aqua Chlori

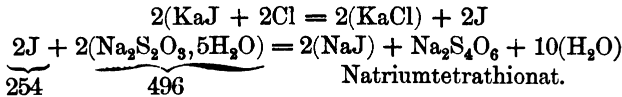
der Pharmacopöe, möglichst darauf zu sehen ist, dass das vorgeschlagene Wasser diese Temperatur besitze.

Erkennung: Freies Chlor bleicht Lackmuspapier, macht Jod aus Jodkaliumstärke frei, führt schweflige Säure in Schwefelsäure, Eisenoxydul- in Oxydsalze über, entfärbt Indigolösung und ist sonst an seinen physikalischen Eigenschaften zu erkennen. Chlorwasserstoffsäure oder Chlormetallsalzlösungen werden durch salpetersaures Silber gefällt; der Niederschlag ist löslich in Ammoniak, Cyankalium und Natriumhyposulfitlösung.

Prüfung der Aqua chlorata:

auf HCl: Schütteln mit Hg bis zur völligen Absorbtion des Cl, Abgiessen der Flüssigkeit und Prüfen mit Lackmuspapier — es darf nicht stark geröthet werden; $NAgO_3$ darf keinen Niederschlag geben.

auf Gehalt: Die Pharmacopöe verlangt, dass 25 g Aqua Chlori mit der Lösung von 5 g Jodkalium und etwas Stärkelösung vermischt, zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes (Entfärbung) mindestens 28,1 cc. $^1/_{10}$ Natriumhyposulfitlösung bedürfen sollen. — Diese Bestimmung beruht auf Processen, die durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



$$2(KaJ + 2Cl = 2(KaCl) + 2J$$

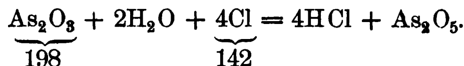
$$\underbrace{2J}_{254} + \underbrace{2(Na_2S_2O_3, 5H_2O)}_{496} = 2(NaJ) + \underset{\text{Natriumtetrathionat.}}{Na_2S_4O_6} + 10(H_2O)$$

496 Natriumhyposulfit entsprechen somit 254 Jod = 71 Chlor

$$24{,}8(Na_2S_2O_3) = 12{,}7J = 3{,}55Cl.$$

Werden also 24,8 g $Na_2S_2O_3$ zu 1 L. gelöst, so entspricht jeder cc = 0,00355 Cl. Die von der Pharmacopöe vorgeschriebene Prüfung würde somit einen Gehalt von 0,399% Chlor bedingen.

Gay-Lussac benutzte die Eigenschaft des Chlors, arsenige Säure in Arsensäure überzuführen, zu diesem Zweck.

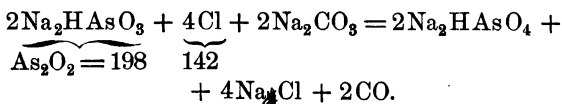


$$\underbrace{As_2O_3}_{198} + 2H_2O + \underbrace{4Cl}_{142} = 4HCl + As_2O_5.$$

Einfachste Verhältnisse: 49,5 und 35,5.

7 Gramm As_2O_3, zu 1 Liter gelöst, entsprechen 5 Gramm freiem Cl, also jeder Cc = 0,005. Die Titrirflüssigkeit wird mit Indigolösung blau gefärbt und aus der Bürette soviel Chlorwasser zugelassen, bis Entfärbung eintritt; diese tritt dann ein, wenn sämmtliche As_2O_3 in As_2O_5 übergeführt, der Oxydationsprocess beendet ist.

Pénot wendet in derselben Weise arsensaures Natrium in alkalischer Lösung an:



$$\underbrace{2Na_2HAsO_3}_{As_2O_2 = 198} + \underbrace{4Cl}_{142} + 2Na_2CO_3 = 2Na_2HAsO_4 +$$

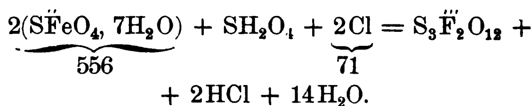
$$+ 4NaCl + 2CO.$$

Einfachste Verhältnisse: 49,5 und 35,5.

4,95 arsenigsaures Natrium zu 1 Liter, unter Zusatz von ca 20 reiner Soda, gelöst, entsprechen 3,55 Chlor, mithin jeder Cc. = 0,00355. Man lässt nun zu einer abgemessenen Menge (50 cc.) Chlorwasser soviel von der titrirten Lösung aus der Bürette laufen, bis Jodkaliumstärkepapier durch einen herausgenommenen Tropfen nicht mehr gebläut wird, also Chlor nicht mehr vorhanden ist, und findet nun durch einfache Multiplication die vorhanden gewesene Chlormenge, welche dann leicht procentisch zu berechnen ist.

Mohr modificirt diese Methode, indem er etwa überschüssig zugesetzte arsenigsaure Natriumlösung mit einer titrirten Jodlösung (12,7 J unter Zusatz von KaJ zu 1 Liter), von der jeder Cc. = 0,00355 Cl entspricht, zurücktitrirt und das Resultat so genauer macht. Er setzt, nachdem die arsenigsaure Lösung überschüssig vorhanden, Stärkekleister zu, und erkennt, nachdem Jodlösung langsam zugelassen, das Ende der Reaction an der bleibenden Bläuung der Flüssigkeit, als Zeichen, dass die durch das Chlor nicht oxydirte, überschüssig zugesetzte, arsenige Säure nunmehr durch Jod völlig oxydirt ist.

Graham-Otto hat die in der früheren Pharmacopöe angegebene Prüfungsmethode vorgeschlagen; sie beruht auf Ueberführung von Eisenchlorür, oder Eisenoxydul in Eisenchlorid resp. Eisenoxyd; statt des schwefelsauren Eisenoxyduls ist neuerdings schwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium vorgeschlagen, indessen ist die Methode wegen der anerkannten Veränderlichkeit der titrirten Lösung nicht ganz zuverlässig,

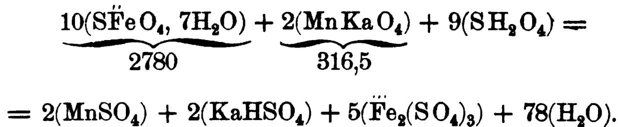


$$\underbrace{2(S\ddot{F}eO_4, 7H_2O)}_{556} + SH_2O_4 + \underbrace{2Cl}_{71} = S_3\dddot{F}_2O_{12} + $$
$$+ 2HCl + 14H_2O.$$

Einfachste Verhältnisse 278 und 35,5.

27,8 Eisensalz zu 1 Liter gelöst, entsprechen 3,55 Chlor, also jeder Cc. = 0,00355. Man versetzt eine abgemessene Menge (50 Cc.) Chlorwasser mit der titrirten Lösung im Ueberschuss und titrirt diesen Ueberschuss von Eisenoxydul mit übermangansaurem Kalium zurück (bis die Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wird, also der Ueberschuss von Eisenoxydul durch die Chamäleonlösung in Oxyd übergeführt ist.) Hatte man z. B. 80 cc. Eisen-

flüssigkeit verbraucht und braucht 40 cc. Chamäleonlösung bis zur beginnenden Röthung, so waren 80 — 40 = 40 cc. Eisenoxydulflüssigkeit vom Chlor oxydirt worden, also 40 . 0,00355 = 0,14 Cl. in 50 Chlorwasser. Selbstverständlich muss auch die Chamäleonlösung im Aequivalent gestellt sein:



$$\underbrace{10(S\ddot{F}eO_4, 7H_2O)}_{2780} + \underbrace{2(MnKaO_4)}_{316,5} + 9(SH_2O_4) =$$

$$= 2(MnSO_4) + 2(KaHSO_4) + 5(\dddot{F}e_2(SO_4)_3) + 78(H_2O).$$

Es entspricht also von einer Lösung von 3,165 übermangansaurem Kalium zu 1 Liter jeder Cc. = 0,0278 schwefelsaurem Eisenoxydul = 0,00355 Chlor.

Aufbewahrung: In kleinen, vollgefüllten, gut verschlossenen Flaschen, vom Licht entfernt, an einem kühlen Orte.

Bei der Dispensation des Chlorwassers ist wohl zu beachten, dass es nicht unmittelbar nach Calomel gegeben werden darf; in Mixturen, welche Säfte enthalten nebst Chlorwasser, tritt bald Salzsäure auf.

Acidum hydrochloricum HCl.

Vorkommen: Salzsäure, in freiem Zustande, findet sich nur in den Dämpfen einiger Vulcane und in gewissen Flüssen, welche vulcanischem Boden entspringen.

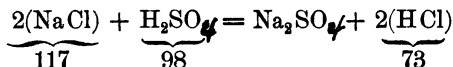
Gewinnung: Die rohe Salzsäure, welche nach Anforderung der deutschen Reichs-Pharmacopöe bei einem spec. Gewicht von $1,_{160}$ — $1,_{170}$ (30 — 33% HCl) frei von Arsen sein soll, ist ausschliesslich Nebenproduct der Sodafabrikation (siehe Soda), und als solches Handelswaare.

Die reine Salzsäure kann erhalten werden entweder durch Zersetzung von gutem, reinem Kochsalz mit arsenfreier Schwefelsäure



$$2(NaCl) + H_2SO_4 = NaCl + NaHSO_4 + HCl$$

bei geringerer Temperatur; bei höherer:



$$\underbrace{2(NaCl)}_{117} + \underbrace{H_2SO_4}_{98} = Na_2SO_4 + \underbrace{2(HCl)}_{73}$$

oder durch passende Rectification der rohen Säure.

Das beste Verhältniss für die Bereitung der Salzsäure nach der ersten Methode ist 5 NaCl, 8,5 SH_2O_4 und $2H_2O$; es muss stets so viel Wasser vorhanden sein, dass das saure schwefelsaure Salz

gelöst bleibt. Die für den gewöhnlichen Gebrauch bestimmte Säure kann aus einer direct und zwar tief in die Vorlage einmündenden Retorte aus dem Sandbade abdestillirt werden, vorausgesetzt, dass das in der Vorlage enthaltene Wasser (7 Theile) völlig ammoniakfrei ist.

Nachdem das Gemisch eine Nacht hindurch ruhig gestanden, wird mit schwacher Feuerung begonnen und der Process als beendet angesehen, wenn der in der Capelle befindliche Sand 120° erreicht hat.

Ganz reine Salzsäure destillirt man aus einem stehenden Kolben und wäscht das Gas in einer Mittelflasche. Ueberall ist eine gute Kühlung der Vorlage nothwendig und Sicherheitsmassregel, das Rücksteigen der Säure zu verhüten.

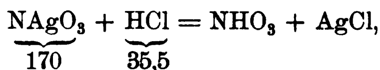
Bei der Darstellung der reinen Säure aus roher hat man sein Augenmerk auf die Beseitigung von Eisenchlorid, arseniger Säure, schwefliger Säure und Chlor zu richten, welche in der rohen Säure vorkommen. Die beiden letztgenannten Körper können nicht gleichzeitig vorhanden sein; die Gegenwart eines schliesst die Anwesenheit des andern aus ($SO_2 + 2Cl + H_2O = SO_3 + 2HCl$). Eisenchlorid, welches mit Chlordämpfen flüchtig ist, wird in Chlorür übergeführt durch blanke Kupferspäne, welche man der rohen Salzsäure vor der Rectification zusetzt; auf dieselbe Weise wird freies Chlor entfernt; schweflige Säure wird durch Zusatz von Braunstein beseitigt; Arsen endlich kann ausgeschieden werden durch blanke Kupferbleche, welche man, unter Erwärmen der Flüssigkeit, 24 Stunden in ihr stehen lässt, was allenfalls mit neuen oder frisch blank gescheuerten Blechen nochmals wiederholt werden kann.

Eigenschaften: Chlorwasserstoff ist ein coërcibles Gas, dessen wässerige Lösung die officinelle Chlorwasserstoffsäure darstellt. So wie gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff unter geeigneten Verhältnissen sich direct vereinigen, so ist Chlorwasserstoff auch durch Electrolyse in seine Elemente wieder zu zerlegen. Wasser besitzt eine ungeheure Absorbtionsfähigkeit für das Gas; es vermag bei 0° 480 Volume desselben zu lösen. Die Lösung ist farblos, schmeckt und reagirt stark sauer, wirkt höchst corrodirend und ist beim Erhitzen völlig flüchtig. Der Gehalt an reinem Chlorwasserstoff ist zu erkennen an dem spec. Gewicht der Säure; dieses ist um so niedriger, je geringer der Procentgehalt ist. Die Pharmacopöe schreibt das spec. Gewicht 1,124 vor, welches 25% wasserleerer Säure entspricht. Hat man eine stärkere Säure, so lässt sich diese unter Zuhülfenahme der Ure'schen Tabellen leicht auf die richtige Stärke zurückführen. Ein Quantum Säure von 200 Gramm beispielsweise besitzt das spec. Gew. 1,142; das entspricht der Tabelle nach, einem Gehalt an wasserleerer Säure von 28,75% bei

15°. Man rechnet also: 25 : 28,75 = 200 : (× = 230) und setzt den 200,0 Säure von 28,75 spec. Gew. 30,0 Wasser zu, um eine Säure, wie sie die Pharmacopöe verlangt, zu erhalten.

Erkennung: Salpetersaure Silberlösung fällt weisses Chlorsilber, welches löslich ist im Ammoniak; essigsaure Bleilösung fällt weisses Chlorblei; salpetersaure Quecksilberoxydullösung fällt Calomel; mit Mangansuperoxyd erhitzt, wird Chlor entwickelt.

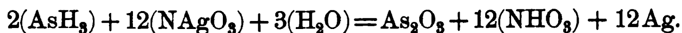
Prüfung: Der Gehalt wird entweder durch das spec. Gewicht festgestellt, oder durch Titriren mit salpetersaurem Silber (17 g $NAgO_3$ zu 1 Liter gelöst, wovon jeder cc. 0,0035 Cl = 0,0036 HCl entspricht)



$$\underbrace{NAgO_3}_{170} + \underbrace{HCl}_{35,5} = NHO_3 + AgCl,$$

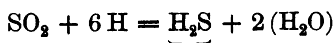
dessen Lösung man aus der Bürette zu einer gemessenen Menge verdünnter Säure, welche durch Zusatz von reiner Soda neutralisrt worden und welcher etwas chromsaures Kalium zugesetzt ist, zufliessen lässt; die Operation ist beendet, wenn weisses Chlorsilber nicht mehr ausfällt, sondern rothes Chromsilber ausgeschieden wird. Die Zahl der zur Ausfällung des Chlorsilbers benöthigten Cubikcentimeter, mit 0,0036 multiplicirt, ergiebt das, in der abgemessenen Menge wässeriger Salzsäure enthaltene Quantum, reiner HCl und ist nun leicht auf Procente zu berechnen. 2 g. Säure müssen 13,7 cc. Normal-Kalilösung zur Sättigung bedürfen.

" auf As_2O_3: 3 cc. HCl und 6 cc. Wasser werden in einem ca. 3 cm weitem Probirrohre mit Jodlösung bis zur Gelbfärbung vermischt; man fügt ein Stückchen Zink zu, schiebt ein Flöckchen Baumwolle lose darüber und bedeckt das Gefäss mit einem Stück Filtrirpapier, welches in der Mitte mit einem Tropfen Höllensteinlösung (1 : 2) befeuchtet ist. Weder sogleich, noch nach einer halben Stunde darf die befeuchtete Stelle sich gelb färben, noch von der Peripherie aus in braun oder schwarz übergehen;



$$2(AsH_3) + 12(NAgO_3) + 3(H_2O) = As_2O_3 + 12(NHO_3) + \underbrace{12\,Ag.}$$

" auf SO_2: wendet man einen mit Bleizuckerlösung getränkten Baumwollenstopfen an, so darf derselbe nicht geschwärzt werden;



$$SO_2 + 6\,H = \underbrace{H_2S} + 2\,(H_2O)$$



$$H_2S + PbO = H_2O + \underbrace{PbS}$$

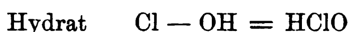
Prüfung auf H_2SO_4: auf Zusatz von $Ba(NO_3)_2$ darf innerhalb 5 Minuten keine Trübung eintreten, nachdem so viel volumetrische Jodlösung zugesetzt wurde, dass die Flüssigkeit schwach gelb erscheint;

„ auf HJ: mit der fünffachen Menge Wasser vermischt, darf volumetrische Stärkelösung keine Bläuung hervorrufen;

„ auf Metall: auch Schwefelwasserstoffwasser darf die Mischung nicht verändern.

Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Unterchlorige Säure:



Hydrat $Cl - OH = HClO$



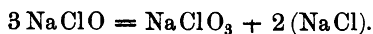
Anhydrid $\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \!\!>\! O$

Das Anhydrid ist eine dunkelrothe, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche bei 20° siedet, in Wasser leicht löslich ist und kräftig bleichend wirkt. Chlorgas, in kalte Natrium-, Kalium- oder Calciumhydratlösungen geleitet, lässt die unterchlorigsauren Salze entstehen.



$$2(NaHO) + 2Cl = NaCl + H_2O + NaClO.$$

Diese Salze, als Bleichsalze bekannt, entwickeln, mit Säuren übergossen, Chlor; ihre Lösungen zerfallen beim Kochen in chlorsaure Salze und Chlormetalle.

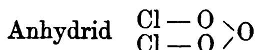


$$3NaClO = NaClO_3 + 2(NaCl).$$

Chlorige Säure.



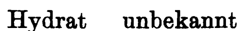
Hydrat $Cl - O - OH = HClO_2$



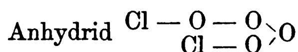
Anhydrid $\begin{matrix} Cl - O \\ Cl - O \end{matrix} \!\!>\! O$

Das Anhydrid ist ein grüngelbes Gas, dessen wässerige Lösung die chlorige Säure darstellt.

Unterchlorsäure.



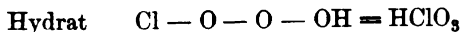
Hydrat unbekannt

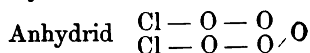


Anhydrid $\begin{matrix} Cl - O - O \\ Cl - O \end{matrix} \!\!>\! O$

Ein gelbes, eigenthümlich riechendes Gas, welches bei der Behandlung der chlorsauren Salze mit Schwefelsäure entsteht; die Bereitung ist seiner Explosibilität wegen sehr gefährlich.

Chlorsäure.

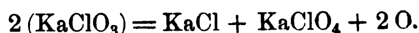

Hydrat $Cl - O - O - OH = HClO_3$


Anhydrid $\begin{matrix} Cl - O - O \\ Cl - O - O \end{matrix} \!\!> O$

Chlorsaure Salze (Chlorate) entstehen, wenn Chlorgas in heisse Kalium- oder Natriumhydratlösungen geleitet wird.

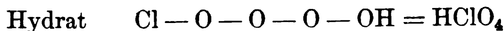

$$6\,(NaHO) + 6\,Cl = 5\,(NaCl) + 3\,(H_2O) + NaClO_3.$$

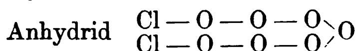
Diese Salze entwickeln beim Erhitzen Sauerstoff und werden zu überchlorsauren Salzen.


$$2\,(KaClO_3) = KaCl + KaClO_4 + 2\,O.$$

Sie explodiren durch Reibung, Stoss oder Schlag auch beim Zusammenreiben mit leicht oxydirbaren Körpern.

Ueberchlorsäure.

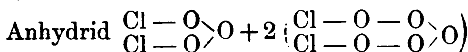

Hydrat $Cl - O - O - O - OH = HClO_4$


Anhydrid $\begin{matrix} Cl - O - O - O \\ Cl - O - O - O \end{matrix} \!\!> O$

Eine farblose, stark rauchende, sehr ätzend wirkende Flüssigkeit, welche mit Wasser eine krystallinische Verbindung eingeht, ist die stärkste aller Chlorsäuren; ihre Salze heissen Perchlorate.

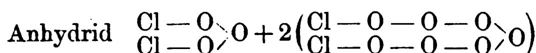
Chlorochlorsäure, Euchlorine.


Hydrat unbekannt


Anhydrid $\begin{matrix} Cl - O \\ Cl - O \end{matrix} \!\!> O + 2 \left(\begin{matrix} Cl - O - O \\ Cl - O - O \end{matrix} \!\!> O \right)$

Chlorüberchlorsäure.


Hydrat unbekannt


Anhydrid $\begin{matrix} Cl - O \\ Cl - O \end{matrix} \!\!> O + 2 \left(\begin{matrix} Cl - O - O - O \\ Cl - O - O - O \end{matrix} \!\!> O \right)$

Brom,

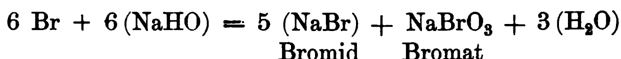
entdeckt 1826 von Balard.

Br = 80 (Aequivalentgewicht 80).

Vorkommen: Freies Brom kommt nirgends in der Natur vor. Neben Chlor und Jod ist es, an Basen gebunden, im Meerwasser und dem in ihm vorkommenden Vegetabilien, in vielen Mineralwässern, besonders im Kreuznacher, ferner im todten Meer, durch natürliche Verdampfung concentrirt, endlich in den Stassfurter Abraumsalzen enthalten.

Gewinnung: Bromhaltige Mutterlaugen (Stassfurt, Nord-Amerika) werden mit Braunstein und Salzsäure behandelt; das

freie Chlor zersetzt die Brommetalle; das abgeschiedene Brom wird in Natriumhydratlösung aufgefangen, das gebildete Bromnatrium wird eingedampft und das ausserdem entstehende bromsaure Natrium durch Glühen mit Kohle in Bromnatrium verwandelt, aus welchem endlich durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure das Brom rein erhalten wird.



$$6\,Br + 6\,(NaHO) = 5\,(NaBr) + NaBrO_3 + 3\,(H_2O)$$

Bromid Bromat



$$2\,(BrNaO_3) + 6\,C = 2\,(NaBr) + 6\,(CO)$$



$$2\,(NaBr) + MnO_2 + 2\,(H_2SO_4) = MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2\,(H_2O) + 2\,Br$$

Minder reines Brom wird erhalten dadurch, dass man das chlorhaltige Brom durch Lösungen von Bromeisen oder Bromkalium streichen lässt, wodurch Chlor zurückgehalten wird. Das Rohbrom wird aus Retorten über gepulvertem Bromkalium rectifizirt.

Eigenschaften: Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche übelriechend ist, corrodirend und giftig wirkt und grosses Tensionsvermögen besitzt. Das spec. Gewicht bei 15° ist 2,97, das des Bromdampfes 5,54 (Luft = 1), bei 63° siedet Brom, bei — 7° erstarrt es zu einer metallgrauen, bei — 24° wird reines Brom zu einer braunrothen krystallinischblättrigen Masse. In Wasser ist Brom löslich (1 : 33 Aqua bromata), leichter in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; der wässrigen Lösung krystallisirt beim Abkühlen unter 0° eine dem Chlorhydrate entsprechende Verbindung, das Bromhydrat ($Br + 5\,H_2O$) aus. Die wässerige Lösung des Brom wirkt schwächer oxydirend, als die des Chlor; letzteres vermag Brom aus seinen Verbindungen zu verdrängen; NHO_3 zersetzt dieselben nicht (Unterschied vom Jod).

Erkennung: Stärke, Aether, Chloroform etc. werden durch Brom gelb gefärbt; Jodkaliumstärkepapier wird gebläut; $NAgO_3$ fällt aus Bromlösungen gelbliches AgBr, welches in NHO_3 unlöslich, schwer löslich in NH_4HO ist. Brommetalle mit starker Salpeter- oder Schwefelsäure erhitzt, entwickeln Bromdämpfe; aus ihren wässerigen Lösungen wird Brom durch Chlorwasser abgeschieden; das abgeschiedene Brom wird von den oben genannten Lösungsmitteln gelöst; die gelbe Lösung wird durch Kalilauge zersetzt und entfärbt.

Prüfung auf Jod: Brom soll in NaHO-Lösung völlig löslich sein; die Lösung, mit rauchender Salpetersäure sauer gemacht, dann mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, soll denselben nicht violett färben;

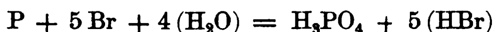
„ auf organische Körper und Bromoform: mit gleichen Theilen Zinkfeile und 100 Th. Wasser geschüttelt, muss ein farb- und geruchloses Filtrat resultiren;

Brom muss in Kali- oder Natronlauge klar und ohne Abscheidungsproducte zu hinterlassen, löslich sein.

Aufbewahrung: Vorsichtig, in sehr gut verschlossenen Flaschen, welche anderen Glas-, Porcellan-, oder Metallgefässen eingesetzt sind, an einem kühlen Orte.

Bromwasserstoff H Br.

Der Bromwasserstoff ist ein in Wasser leicht lösliches, coërcibles Gas, welches reducirend, wie HCl, wirkt und erhalten werden kann als Bromwasserstoffsäure durch Behandeln von Phosphor, welcher in heissem Wasser zertheilt ist, mit Brom



$$P + 5\,Br + 4\,(H_2O) = H_3PO_4 + 5\,(HBr)$$

oder durch Einwirkenlassen von Wasser auf Phosphortribromid



$$PBr_3 + 3\,(H_2O) = H_3PO_3 + 3\,(HBr)$$

Leitet man Schwefelwasserstoff in Bromwasser ein, so erhält man eine schwache wässerige Lösung der Säure unter Abscheidung von Schwefel:



$$2\,Br + H_2S = S + 2\,(HBr)$$

Das spec. Gewicht einer 48,17 % haltigen Säure bei 15° ist 1,49; der Siedepunkt liegt bei 125°.

Sauerstoffverbindungen des Brom.

1) HBrO, Unterbromige Säure, wässrige, aber sehr unbeständige Lösung.

2) $HBrO_3$, Bromsäure ist ebenfalls eine sehr leicht zersetzbare Flüssigkeit.

3) $HBrO_4$, Ueberbromsäure, eine syrupdicke Flüssigkeit, aus der Ueberchlorsäure durch Substituirung des Chlors zu erhalten; sämmtlich sind pharmaceutisch unwichtig.

Anhydride sind nicht bekannt.

Jod,

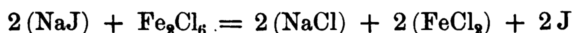
entdeckt 1812 von Courtois, benamt von Gay-Lussac.

J = 127 (Aequivalentgewicht 127).

Vorkommen: Das Jod kommt ebenso, wie Chlor und Brom, nirgends in der Natur frei vor, es findet sich vielmehr meistens mit letzteren beiden gemeinschaftlich an die Alkalimetalle und an die Metalle der sogenannten Schwererden gebunden. So ist es im Meerwasser und in den im Meere lebenden Organismen (Laminaria- und Fucusarten) enthalten; ferner findet es sich in vielen Mineral-

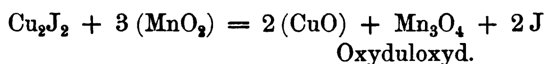
quellen, im Chilisalpeter, im Torf, in Braun- und Steinkohlen, endlich kommt es in mexikanischen Silbererzen vor.

Gewinnung: Varek (Normandie), oder Kelp (England) wird durch Einäscherung der Meertange erhalten und ausgelaugt. Die Lauge wird durch succesive Krystallisation von NaCl, KaCl, CNa_2O_3, SKa_2O_4 befreit, mit Schwefelsäure gekocht, um schweflige und kohlensaure Salze zu zersetzen, durch nochmalige Krystallisation von schwefelsauren Salzen befreit, und endlich unter Zusatz von Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, wie bei der Gewinnung des Chlors aus NaCl angegeben; das Jod wird in Aludeln condensirt. (Jodum anglicum.) Statt dessen wendet man auch wohl Eisenchlorid an, welches durch Abgabe von Chlor in Chlorür verwandelt, durch späteres Zuleiten von Chlor aber immer wieder regenerirt wird:



$$2\,(NaJ) + Fe_2Cl_6 = 2\,(NaCl) + 2\,(FeCl_2) + 2\,J$$

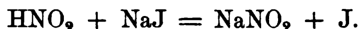
Oder, es wird Chlor in die Jodlauge eingeleitet, das abgeschiedene Jod wird gesammelt, getrocknet und durch Umsublimation gereinigt (Jodum resublimatum). In Chili und Peru wird der Mutterlauge von der Salpeterfabrikation mittelst Eisen- und Kupfervitriol Kupferjodür ausgefällt und von diesem Jod durch Glühen mit Braunstein abgeschieden:



$$Cu_2J_2 + 3\,(MnO_2) = 2\,(CuO) + Mn_3O_4 + 2\,J$$

Oxyduloxyd.

Auch wird dortselbst das Jod durch salpetrige Säure frei gemacht (Glühen von Salpeter mit Kohle):



$$HNO_2 + NaJ = NaNO_2 + J.$$

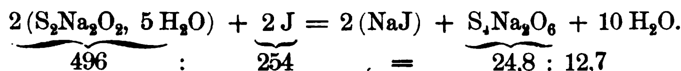
Das jodsaure Natrium geht durch Berührung mit dem Eisen der Auslaugekessel in NaJ über. Die Hauptorte der Jodfabrikation sind Glasgow, Brest, Cherbourg; dortselbst wird auch chilenisches Kupferjodür verarbeitet.

Eigenschaften: Das officinelle Jod bildet metallisch glänzende rhombische Octaëder, deren spec. Gew. 4,95 bei 15° ist, die bei 114° schmelzen und bei 200° sieden. Jod verbreitet auch bei gewöhnlicher Temperatur eigenthümlich riechende, giftige Dämpfe. Das spec. Gewicht des Dampfes ist 8,795 (Luft = 1). Organisches Gewebe wird vorübergehend braun gefärbt. In Wasser ist Jod wenig, in Weingeist, Aether, Chloroform etc. dagegen leicht löslich. Wasser, Weingeist, ätherische Oele und Jodkaliumlösung lösen Jod mit brauner Farbe; reines Benzol, Toluol, Eisessig lösen es himbeerroth; Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff lösen es mit violetter Farbe.

Erkennung: Beim Erhitzen des Jod werden veilchenblaue Dämpfe entwickelt; kleinste Mengen Jod färben Stärkekleister blau.

Lösungen der Jodmetallsalze werden durch salpetersaures Silber gefällt; das gelbe Jodsilber ist unlösich in Salpetersäure und in Ammoniak, löslich in Cyankalium- und Natriumhyposulfitlösung. Freies Chlor, Eisenchlorid, starke Mineralsäuren bewirken Abscheidung von Jod, welches Stärkekleister bläut und von seinen Lösungsmitteln aufgenommen wird.

Prüfung auf Gehalt an reinem J: durch Titriren. Nach Schwarz werden 12,7 Jod unter Zusatz von Jodkalium zu 1 Liter gelöst; andererseits werden 24,8 unterschwefligsaures Natrium (Thiosulfat, Hyposulfit) zu 1 Liter gelöst und als Normallösungen aufbewahrt. Diese beiden Lösungen, im Aequivalent gestellt, entfärben sich gegenseitig unter Bildung von tetrathionsaurem Natrium;



$$\underbrace{2(S_2Na_2O_2,\ 5\,H_2O)}_{496} + \underbrace{2\,J}_{254} = 2(NaJ) + \underbrace{S_4Na_2O_6}_{24,8} + 10\,H_2O.$$

$$496 : 254 = 24,8 : 12,7$$

Man löst nun, um das Resultat sofort in Procenten ausgedrückt zu sehen, 1,27 käufliches Jod unter Zusatz von Jodkalium zu 100 Cc. und lässt zu dieser Lösung so lange von der Natronlösung aus der Bürette tropfen, bis die Mischung entfärbt ist. Nachdem der Mischung etwas Stärkekleister zugesetzt ist, um an eintretender Bläuung die Beendigung des Processes zu sehen, wird die überschüssig zugesetzte Thiosulfatlösung mit Normaljodlösung zurücktitrit. Hatte man zur Entfärbung der 100 Cc. Jodlösung z. B. 98 cc. Thiosulfatlösung, zur Rectificirung der zu viel zugesetzten Thiosulfatlösung aber 3 cc. Jodlösung gebraucht, so ist 98 — 3 = 95, welche Zahl den Procentgehalt des reinen Jods im käuflichen ausdrückt. Nach der Pharmakopöe sollen 0,2 g Jod und 0,5 KaJ in 50 cc Wasser gelöst werden; die mit etwas Stärkelösung versetzte, erwärmte Flüssigkeit soll 15,5 — 15,7 cc Hyposufitlösung zur Entfärbung gebrauchen.

$$15,5 \,.\, 0,0127 \,.\, 500 = 98,425\,\%$$

„ auf allgemeine Reinheit: Jod soll mit 2 Th. Natriumhyposulfit und 20 Th. Wasser eine völlig klare Lösung geben und beim Erhitzen vollständig flüchtig sein. (Graphit, Braunstein, Schwefelspiessglanz, Steinkohle u. a.)

„ auf Wasser: Crystalle dürfen nicht am Glase kleben.

„ auf Cy: 0,5 g J werden mit 20 cc Wasser geschüttelt; ein Theil des Filtrates werde mit Thiosulfatlösung entfärbt, darauf mit einem Körnchen Eisenvitriol, einem Tropfen Eisenchloridlösung und sehr wenig Natronlauge erwärmt

und mit HCl im Ueberschuss versetzt; es darf keine Blaufärbung entstehen;

Prüfung auf Cl und Br: ein anderer Theil des entfärbten Filtrates werde mit NH_4OH versetzt und mit $AgNO_3$ gefällt; nachdem das Jodsilber abfiltrirt worden, darf das Filtrat auf Zusatz von HNO_3 wohl getrübt, aber nicht gefällt werden.

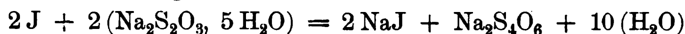
Aufbewahrung: Vorsichtig, in gut verschlossenen Gläsern.

Tinctura Jodi

ist eine alkoholische Lösung von Jod (1:10), deren spec. Gewicht 0,895 — 0,898 beträgt. 2 g dieser Tinktur müssen nach Zusatz von 0,5 g Jodkalium und 25 cc Wasser nebst etwas Stärkelösung 13,8—14,3 cc Thiosulfatlösung zur Bindung des Jodes gebrauchen.

Tinctura Jodi decolorata.

Einer Lösung von 10 Th. Jod zu 20 Th. Natriumhyposulfit in 10 Th. Wasser sollen 16 Th. weingeistige Ammonflüssigkeit und 75 Th. Alkohol zugesetzt werden.



$$2\,J + 2\,(Na_2S_2O_3,\ 5\,H_2O) = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6 + 10\,(H_2O)$$

Die Mischung enthält, nachdem ein Theil des tetrathionsauren Natrium durch den Alkoholzusatz ausgeschieden und abfiltrirt ist, Jodammonium, jodsaures Ammoniak, Jodäthyl, Triäthylamin, Triäthylammoniumjodod nebst unzersetzten Mengen Jodnatrium, Natriumtetrathionat und Ammoniak, ein echtes mixtum compositum und Andenken an die gute alte Zeit. Spec. Gew. 0,940—0,945.

Jodwasserstoff HJ.

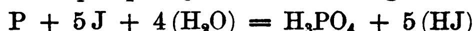
Gewinnung: Jod und Wasserstoff vereinigen sich beim Zusammentreffen im Platinaschwamm, der auf 300° erhitzt ist.

Der gasförmige Jodwasserstoff kann erhalten werden durch Erwärmen von amorphem Phosphor, welcher in Wasser vertheilt ist, unter Zusatz von Jod. (Aus Phosphortrijodid unter Bildung von phosphoriger Säure; ist jodhaltig)



$$PJ_3 + 3\,(H_2O) = H_3PO_3 + 3\,(HJ)$$

In Lösung kann man ihn erhalten durch folgende Manipulation. Zu Phosphor, welcher in heissem Wasser fein zertheilt ist, wird Jod so lange geschüttet, bis die Flüssigkeit farblos ist, dann wird sie auf Jod gegossen, dann wieder auf Phosphor zurück, und so abwechselnd, bis die bestimmte Quantität Jod gelöst ist, sodann wird die Lösung destillirt, und das bei 127° übergehende gesammelt. (Bereitung aus Phosphorpentajodid unter Bildung von Phosphorsäure.)



$$P + 5\,J + 4\,(H_2O) = H_3PO_4 + 5\,(HJ)$$

Die so gewonnene Säure enthält bei einem spec. Gew. von 1,7 57,75 % JH und siedet bei 127°.

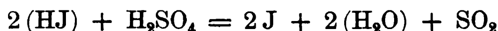
Die Jodwasserstoffsäure kann auch erhalten werden durch Behandlung von Jod, welches in Wasser fein vertheilt ist, mit Schwefelwasserstoff und Abfiltriren vom ausgefällten Schwefel:



$$2\,J + H_2S = S + 2(HJ)$$

Oder nach Kolbe: In eine mit Kohlensäure gefüllte Retorte wird zu 10 Th. Jod allmälig 1 Th. Phosphor eingetragen und das noch kurze Zeit erhitzte Gemisch von zwei- und dreifach Phosphorjodür nach dem Erkalten mit 4 Th. Wasser übergossen; bei gelindem Erwärmen entweichen Ströme von jodfreiem Jodwasserstoff, welche in mit Wasser gefüllten Vorlagen condensirt werden.

Eigenschaften: Die wässrige Lösung des farblosen, an der Luft rauchenden Gases ist sehr unbeständig und wirkt stark reducirend; sein spec. Gewicht ist 4,43 (Luft = 1)



$$2(HJ) + H_2SO_4 = 2\,J + 2(H_2O) + SO_2$$

Erkennung: $NAgO_3$ fällt Jodwasserstoffsäure; der Niederschlag ist unlöslich in Ammoniak.

Sauerstoffverbindungen des Jod.

1) HJO_3, Jodsäure, wird erhalten in weissen, sechsseitigen Tafeln bei der Krystallisation einer Lösung, welche durch Kochen von 1 Th. Jod mit 5 Th. rauchender Salpetersäure bewirkt wurde. Ihre Salze heissen Jodate.

2) HJO_4, Ueberjodsäure, bildet farblose Prismen, wird hydratisch erhalten durch Einwirkung von Jod auf Ueberchlorsäure.

J_2O_5, Jodsäureanhydrid (Pentoxyd), weisses krystallinisches Pulver, zu erhalten durch Erhitzen der Jodsäure.

Fluor,

F = 19 (Aequivalentgewicht 19).

Vorkommen: Nirgends frei; mit Ka, Na, Ca, Si gemeinschaftlich im Apatit, Kryolith, Flussspath; ferner im Schmelz der Zähne und spurenweis in der Asche einzelner Pflanzen.

Gewinnung: Durch Zersetzung des Fluorsilber durch Chlor

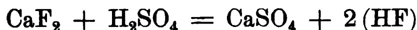


$$AgF + Cl = AgCl + F$$

Der einzige Darsteller des Fluor, Knox, starb während der Bereitung desselben in Folge der heftigen Einwirkung des Fl auf die Respirationsorgane.

Fluorwasserstoff HF.

Gewinnung: Aus Flussspath und Schwefelsäure in bleiernen oder Platin-Gefässen:



$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2(HF)$$

Eigenschaften: Farblose, an der Luft rauchende Flüssig- vom spec. Gew. 0,9879 bei 15⁰, deren wässrige Lösung, die Flusssäure, bei einem spec. Gew. von 1,061 bei 30⁰ siedet, höchst ätzend wirkt, Metalle angreift, Glas ätzt, Silikate löst und gefährliche Brandwunden auf der Haut verursacht.

Erkennung: Fluorhaltige Verbindungen, fein zerrieben, in einem Platintiegel mit Schwefelsäure erhitzt, entwickeln glasätzende Dämpfe.

Sauerstoffverbindungen des Fluor

sind nicht bekannt.

Sauerstoff,

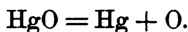
entdeckt 1774 von Priestley und Scheele, benamt von Lavoisier.

$\dot{O} = 16$ (Aequivalentgewicht 8).

Vorkommen: Der Sauerstoff ist ein Hauptbestandtheil der Luft und des Wassers; erstere enthält 21 Volumprocente als mechanischen Gemengtheil, letzteres enthält 89 Gewichtsprocente chemisch gebunden. Er ist gleich weit verbreitet im Thier-, Pflanzen- und Mineralreich und für animalisches und vegetabilisches Leben ein unersetzliches Element.

Gewinnung: 1. Elektrolyse des Wassers, scheidet sich am positiven Pol ab.

2. Erhitzen von Quecksilberoxyd



$$HgO = Hg + O.$$

3. Erhitzen des Braunstein



$$3(MnO_2) = MnO + Mn_2O_3 + 2\,O.$$

4. Erhitzen des Braunstein mit Schwefelsäure



$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O$$

5. Erhitzen des chlorsauren Kalium



$$KaClO_3 = KaCl + 3\,O$$

6. Erhitzen des zweifach chromsauren Kalium mit Schwefelsäure



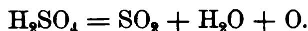
$$Ka_2Cr_2O_7 + 4(H_2SO_4) = 2(CrKa,\ 2\,SO_4) + 4(H_2O) + 3\,O.$$

7. Erhitzen von übermangansaurem Kalium



$$4(KMnO_4) = 2(K_2MnO_4) + Mn_2O_3 + 5O$$

8. Zersetzung der über eine grosse Fläche von starkglühenden Körpern (Thonziegeln) vertheilten Schwefelsäure



$$H_2SO_4 = SO_2 + H_2O + O.$$

9. Zersetzung schwefelsaurer Salze durch Glühen



$$CuSO_4 = CuO + SO_2 + O$$

Bei beiden technischen Methoden macht die Restaurirung der schwefligen Säure Schwierigkeiten.

10. Chemische Abscheidung aus der Luft. Man erhitzt unter Luftzufuhr ein Gemenge von Manganoxyd und Natriumhydroxyd

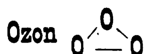


$$Mn_2O_3 + 4(NaHO) + 3O = 2(Na_2MnO_4) + H_2O.$$

Bei Einwirkung von Wasserdämpfen bei derselben Temperatur findet die umgekehrte Zersetzung statt und eine entsprechende Menge Sauerstoffes wird abgegeben.

Eigenschaften: Farb- und geruchloses Gas, spec. Gew. 1,108 (Luft = 1), welches wenig löslich in Wasser ist, sich durch seine grosse Verwandtschaft zu andern Elementen auszeichnet (Oxydation) und den Respirations- und Verbrennungsprocess unterhält (Oxydation von Kohlenstoff zu Kohlensäure). Mit 2 Vol. Wasserstoff vermischt bildet es Knallgas.

Ozon



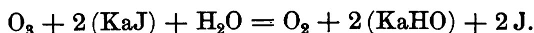
Mit diesem Namen, oder auch „β Sauerstoff“ oder „activer Sauerstoff“ bezeichnet man eine Modification, welche nicht zwei, sondern drei Atome im Molekül enthält, sich durch bedeutend grössere Wirksamkeit auszeichnet, durch Veränderung des gewöhnlichen (α) Sauerstoffes erhalten werden kann, aber in reinem Zustande bisher noch nicht dargestellt worden ist.

Vorkommen: In der atmosphärischen Luft, besonders in waldigen Gegenden, in der Nähe von Gradirwerken, an der Seeküste, in grösserer Menge nach Gewittern oder elektrischen Lufterscheinungen; bildet sich auch bei der Aufbewahrung von Phosphor in Wasser, sobald derselbe die Oberfläche des Wassers überragt; beim Schütteln von Luft mit Terpentinöl.

Darstellung: Man übergiesst übermangansaures Kalium mit conc. Schwefelsäure, oder trägt Baryumhyperoxyd in solche ein.

Eigenschaften: Ozonhaltiger Sauerstoff riecht eigenthümlich phosphorartig, wirkt intensiver, als der gewöhnliche, führt oxydir-

bare Körper direct in die höchste Oxydationsstufe über, entfärbt Indigolösung, bläuet rothes Lackmuspapier, sowie Jodkaliumstärkepapier (Ozonometer)



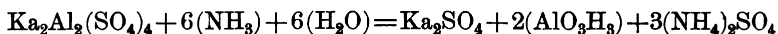
$$O_3 + 2(KaJ) + H_2O = O_2 + 2(KaHO) + 2J.$$

Es ist nunmehr unzweifelhaft festgestellt, dass Ozon von Wasser gelöst werde. Es ist aber auch das festgestellt, dass das vom Wasser gelöste Ozon bald wieder in die gewöhnliche Sauerstoffmodification zurückgeht; welche wissenschaftliche oder praktische Bedeutung daher das neuerdings in den Handel kommende Ozonwasser hat, hat bis jetzt mit Sicherheit noch nicht festgestellt werden können.

Aqua destillata H_2O.

Gewinnung: Da chemisch reines Wasser nirgends in der Natur vorkommt, muss es durch Destillation des Wassers bereitet werden.

Man wählt dazu ein möglichst reines Wasser, von welchem man ein Drittel des bei der Destillation übergehenden verwirft und zwei Drittel sammelt. Ein ganz reines Destillat erhält man, wenn man das in Arbeit genommene Wasser mit Kaliumhypermanganat bis zur beginnenden Röthung (behufs Zerstörung organischer Substanzen) und mit Alaun bis zur schwachsauren Reaction (zur Ammonbindung)



$$Ka_2Al_2(SO_4)_4 + 6(NH_3) + 6(H_2O) = Ka_2SO_4 + 2(AlO_3H_3) + 3(NH_4)_2SO_4$$

versetzt und nun, unter Verwerfung des ersten Achtels, destillirt.

Eigenschaften: Chemisch reines Wasser ist krystallklar, geruch- und geschmacklos und frei von allen Gasen und Salzen (die Pharmacopöe gestattet einen kleinen Gehalt von Kohlensäure oder Ammon), reagirt neutral, siedet bei 100^0 bei einem Barometerstand von 760 mm, gefriert bei 0^0 zu Eis und krystallisirt (im Schnee) in Formen des hexagonalen Systems. Bei $+4^0$ hat es seine grösste Dichtigkeit. Je grösser der auf der Oberfläche des Wassers wirkende Atmosphärendruck, desto mehr Wärme muss zugeführt werden, um diesen Druck zu überwinden, je geringer der Druck, bei desto niedrigerer Temperatur wird das Wasser kochen; im luftleeren Raume kocht das Wasser bei 0^0. Durch künstliche Vermehrung des Druckes lässt sich der Siedepunkt erhöhen (Papin'scher Topf), durch Verminderung des Druekes lässt er sich erniedrigen (Vacuumapparate). Das spec. Gew. des Wasserdampfes ist 0,6234 (Luft = 1). Die Richtigkeit der Constitution des Wassers ist analytisch, durch Zersetzen des Wassers mittelst des galvanischen Stromes, und synthetisch durch Verbrennen von

Wasserstoffgas, nachgewiesen. — *Krystallisationswasser* ist eine begrenzte Wassermenge, welches zur Bildung gewisser mathemathisch geformter Körper nothwendig ist. Viele Salze sind krystallwasserfrei; andere, welche in mehreren Formen krystallisiren, enthalten dementsprechend verschiedene Mengen Krystallisationswasser. Beim Verwittern resp. Erhitzen geht das Krystallwasser fort, die Salze werden wasserleer und als solche amorph. *Hydrat-* oder *Constitutionswasser* ist dagegen chemisch gebundenes Wasser, durch dessen Verlust (durch Glühen bewerkstelligt) der betreffende Körper eine völlige Aenderung seiner chemischen Beschaffenheit erleidet.

Prüfung auf organische Körper: Reine $NAgO_3$-Lösung darf das Wasser nicht grau oder braun färben (Silberreduction); verdünnte Kaliumhypermanganatlösung, unter Zusatz einer Spur H_2SO_4, darf nicht entfärbt werden; $AuCl_3$-Lösung darf keine rothe Färbung veranlassen,

„ auf *Salze*: Wasser, auf dem Platinblech verdampft, darf keinen Rückstand hinterlassen,

„ auf *Metalle*: weder NH_4HS, noch H_2S (nach dem Ansäuern) darf irgend welchen Niederschlag geben (Spur S),

„ auf Fe: Blutlaugensalz darf keine Bläuung hervorrufen,

„ auf Cl:	$NAgO_3$		
„ „ H_2SO_4:	$BaCl_2$		
„ „ Ca:	Am Ox		dürfen keine Niederschläge erzeugen.
„ „ CO_2:	Kalkwasser		
NH_3:	Quecksilberchlorid		

Aqua communis.

Vorkommen: Wasser ist dampfförmig in der Luft enthalten, aus welcher wir es in Gestalt von Regen, Hagel, Reif und Schnee erhalten: es erfüllt die Flussbette, die Teiche und Seen; es bedeckt als Meer vier Fünftheile der Erdoberfläche; es sprudelt aus Quellen, es durchdringt die verschiedensten Formationen und es stagnirt als Grundwasser.

Eigenschaften: Gutes Wasser ist krystallklar, geruch- und geschmacklos und hat seine grösste Dichtigkeit bei 4⁰. Jedes Wasser enthält ausser den atmosphärischen Gasen Spuren von denjenigen Körpern, durch die es seinen Lauf nimmt. Ausserdem enthält Brunnenwasser häufig organische Substanzen oder deren Entmischungsproducte. Für alle diese sind von *Reichardt* Maximalgehalte angegeben, welche zulässig sind; indessen müssen die Bodenverhältnisse bei der Beurtheilung von Trinkwasser überall mit berück-

sichtigt werden; auch soll die Temperatur eines Brunnens eine möglichst gleichmässige sein.

Der Abdampfrückstand soll 0,5 im Liter nicht übersteigen (Wasser, welches durch Urgestein fliesst, hat sogar stellenweis nur 0,02—0,04 im Liter).

Organische Substanz, deren Gegenwart qualitativ und quantitativ durch Titriren mit übermangansaurem Kalium in saurer Lösung ermittelt werden kann, soll, nach Reichardt, 0,05 im Liter nicht übersteigen.

Salpetersäure, das Endproduct der Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, qualitativ zu ermitteln durch Brucinlösung unter Zufügung von SH_2O_4 im eingedampften Wasser, quantitativ nach der Schlösing'schen Methode (Ueberführung von Eisenoxydul in Oxyd unter Entbindung von Stickoxydgas, Ueberführung desselben in Salpetersäure und Titriren derselben), soll nicht mehr, als 0,004 im Liter enthalten sein.

Ammoniakverbindungen werden durch das Nessler'sche Reagens erkannt; quantitativ durch Vergleichung der Farbe mit derjenigen von Lösungen mit bekanntem Gehalt, denen die gleiche Menge des Reagenses zugesetzt wurde.

Chlor soll nach Reichardt nicht über 0,008 im Liter vorhanden sein. Der Chlorgehalt wird durch Titriren mit Silberlösung festgestellt.

Schwefelsäure nicht über 0,063. Der Gehalt ist durch Fällen mit Chlorbarium zu ermitteln.

Kalk und Magnesia, welche die Härte des Wassers bedingen, sollen nicht über 0,18 im Liter enthalten sein. Ersterer ist als oxalsaurer Kalk, letztere als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia quantitativ zu bestimmen. Die Gesammthärte (18^0 deutsch) wird mittelst des Hydrotimeters ermittelt.

Freie Kohlensäure ist zu bestimmen, wenn einer gemessenen Menge titrirten Kalkwassers das kohlensäurehaltige Wasser (welchem eine kleine Menge NH_4Cl zugesetzt ist, um Fällung von Magnesia zu verhüten) zugesetzt wird, so dass Kalk jedoch vorwaltend bleibt; man titrirt den Ueberschuss mit Oxalsäure zurück und berechnet nun aus der verbrauchten Menge die an den Kalk gebundene Kohlensäure.

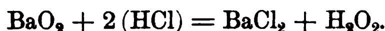
Wasser, welches nun nach einer oder der anderen Richtung hin diesen Erfordernissen nicht genügt, muss entweder als Trinkwasser verworfen, oder für diesen Zweck verbessert werden. Ueber Untersuchung von Trinkwasser wolle man übrigens in Elsner: Praxis des Nahrungsmittelchemikers, nachlesen.

Wässer, welche sich durch reichen Gehalt an einzelnen Gasen oder Salzen auszeichnen, heissen medicinische oder Heilwässer. Es

gehören hierher die Säuerlinge (CO_2), die Schwefelwässer (H_2S), die Jod- und Bromwässer, die Bitterwässer (vorwaltend Mg), die muriatischen (NaCl) und die Eisenwässer.

Wasserstoffhyperoxyd H-O-O-H

findet sich in den atmosphärischen Niederschlägen. Man kann es in concentrirter Lösung erhalten bei der Behandlung von Baryumhyperoxyd mit Salzsäure,

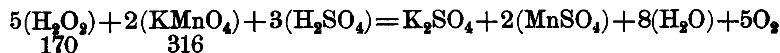


$$BaO_2 + 2\,(HCl) = BaCl_2 + H_2O_2.$$

Eintragen von BaO_2 in HCl bis zur Neutralisation, starkes Abkühlen ($BaCl_2$ krystallisirt aus), Abgiessen der Mutterlauge, Wiederholung dieser Manipulationen, Entfernen des letzten Restes $BaCl_2$ mit SAg_2O_4 und Concentriren des Filtrats im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure. — Wasserklare Flüssigkeit, welche, wie Ozon, oxydirbare Körper nicht blos höher oxydirt, sondern auch gewisse Verbindungen reducirt. (Mn und Pb-Hyperoxyd zu Oxyd, Ag und Hg-Oxyd zu Metallen, Chromsäure zu Ueberchromsäure); zerfällt beim Aufbewahren in Wasser und Sauerstoff. Die wässrige Lösung vom spec. Gew. 1,455 enthält 3 Gew.-% Hyperoxyd und vermag das 10fache seines Volumens an freiem Sauerstoff abzugeben. Wasserstoffhyperoxydlösungen finden nicht nur mannigfache Anwendung in der Technik (zum Bleichen von animalischen und vegetabilischen Stoffen), sondern sind auch in der Chirurgie als desinficirendes Mittel von bedeutendster Wirksamkeit empfohlen worden.

Erkennung: Jod wird aus KaJ-Kleister frei gemacht, Indigolösung und Guajaktinktur werden entfärbt, bei allen aber tritt erst die Reaction nach Zusatz von Eisenoxydullösung ein.

Prüfung auf Gehalt: 5 Cc der Superoxydlösung mit 15 Cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt, werden mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, deren Titre genau z. B. durch $^1/_{10}$ normal Oxalsäure festgestellt worden ist, so lange versetzt, bis eine, sich einige Minuten haltende, schwache Röthung bleibt und es wird dann nach folgender Gleichung berechnet:



$$\underset{170}{5(H_2O_2)} + \underset{316}{2(KMnO_4)} + 3(H_2SO_4) = K_2SO_4 + 2(MnSO_4) + 8(H_2O) + 5O_2$$

Schwefel,

seit Dioscorides Zeiten bekannt.

$\overset{..}{S} = 32$ (Aequivalentgewicht 5,333).

Vorkommen: Gediegen, krystallisirt oder eingesprengt, auch als Auswurfstoff von Vulkanen (Sicilien); vererzt (Kiese FS

Glanze PbS, Blenden ZnS), oder in schwefelsauren Salzen, welche theils massig vorkommen (Gyps, Schwerspath), oder sporadisch als Bestandtheile des Bodens und der Quellen.

Gewinnung: Entweder durch Schmelzen der Schwefelerze und aussaigern, oder durch Destillation aus irdenen Gefässen (Rückstand: Sulfur griseum). Der rohe Schwefel wird durch Destillation gereinigt. Es werden hiebei die Dämpfe in Kammern geleitet (sulfur sublimatum), woselbst sie bei längerem Betriebe und erhöhter Temperatur wieder verdichtet werden und schmelzen; der in Formen abgelassene Schwefel heisst Stangenschwefel.

Eigenschaften: Officinelles Sulphur sublimatum bildet ein citronengelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches nach Forderung der Pharmacopöe möglichst wenig Arsen oder Selen enthalten soll. Stangenschwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur hart, spröde, beim Reiben negativ electrisch, und riecht beim Pulvern eigenthümlich. Er wird bei 114° dünnflüssig, bei 160—200° dickflüssig, zäh, darüber hinaus wieder dünnflüssig und ist bei 400° völlig flüchtig. Schwefeldampf hat bei 500° ein spec. Gew. von 6,666 (Luft = 1); bei 1000° ist es nur 2,222. Man nimmt daher zwei Werthigkeiten für S an; das Molekul S bei 500° enthält 6 Atome Schwefel (192), das Molekul S bei 1000° enthält nur 2 Atome (64). Die Valenz für Schwefel kann daher II und VI sein. Bei Zutritt der Luft verbrennt er bei 250° mit blauer Flamme zu SO_2; kochendes Leinöl vermag grosse Mengen zu lösen (300°). (Ol. lini sulfuratum.) Der Schwefel kommt in fünf Modificationen vor, und zwar rhombisch (Octaëder, gediegen oder aus Schwefelkohlenstofflösung krystallisirt), monoklinometrisch (Prismen, welche geschmolzenem, halb erkaltetem Schwefel, dessen Decke durchbrochen wird, auskrystallisiren), als Schwefelmilch (durch Säuren aus Schwefelcalciumverbindungen zu fällen), amorph (beim schnellen Erkalten nach starker Erhitzung) und gefällt (bei Zersetzung der unterschwefligen Säure), von welchen die ersten drei löslich, die letzten beiden unlöslich in Schwefelkohlenstoff sind; alle gehen bei längerem Aufbewahren wieder in die erste über.

Erkennung: Schwefelverbindungen, mit trockener Soda auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, erzeugen, mit Wasser befeuchtet, auf Silber einen schwarzen Fleck (Schwefelsilber).

Prüfung auf As: Der mit NH_4HO digerirte sublimirte Schwefel muss ein Filtrat liefern, welches durch überschüssige HCl nur sehr wenig getrübt wird; mit H_2S darf das angesäuerte Filtrat nur eine sehr geringe gelbe Färbung zeigen,

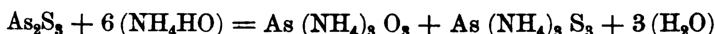
„ auf Se: Schwefelblumen, mit chlorhaltiger HCl gekocht, liefern ein Filtrat, welches, mit Wasser verdünnt, durch

schweflige Säure oder ein schwefligsaures Salz bei Anwesenheit von Selen roth gefällt wird.

Prüfung auf Mineralstoffe: S darf beim Verbrennen höchstens 1 °/₀ Rückstand hinterlassen.

Sulfur depuratum.

Gewinnung: Sublimirter Schwefel wird gesiebt und erst mit ammonhaltigem, sodann mit destillirtem Wasser abgewaschen, bis das ablaufende Wasser weder sauer noch alkalisch reagirt, noch Arsen erkennen lässt.



$$As_2S_3 + 6\,(NH_4HO) = As\,(NH_4)_3\,O_3 + As\,(NH_4)_3\,S_3 + 3\,(H_2O)$$

Prüfung auf mechanische Verunreinigungen: Beim Erhitzen auf dem Platinblech darf nur ein sehr geringer Rückstand bleiben; der Schwefel muss in Aetzkalilauge völlig löslich sein,

„ auf SO_2: mit Wasser angerührt, darf Lackmuspapier nicht geröthet werden;

„ auf As_2S_3: mit NH_4HO digerirt, darf das mit HCl angesäuerte Filtrat keinen Niederschlag geben;



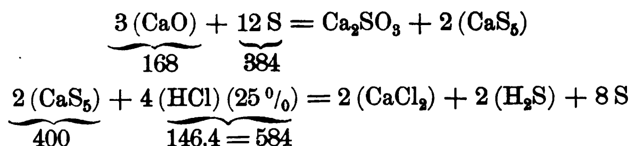
$$As(NH_4)_3O_3 + As\,(NH_4)_3\,S_3 + 6(HCl) = 6(NH_4Cl) + 3(H_2O) + \underbrace{As_2S_3}$$

„ auf As_2O_3: auch nicht nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser.

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen.

Sulfur praecipitatum.

Gewinnung: Die Schwefelmilch wird erhalten durch Zersetzung einer verdünnten Lösung von 5fach Schwefelcalcium mit Salzsäure.



$$\underbrace{3\,(CaO)}_{168} + \underbrace{12\,S}_{384} = Ca_2SO_3 + 2\,(CaS_5)$$

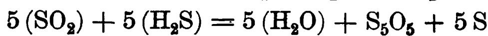
$$\underbrace{2\,(CaS_5)}_{400} + \underbrace{4\,(HCl)\,(25\,\%)}_{146.4\,=\,584} = 2\,(CaCl_2) + 2\,(H_2S) + 8\,S$$

Da der Aetzkalk meist nicht ganz rein ist, wendet man etwas mehr an, als die stöchiometrischen Zahlen angeben (die Hälfte vom Schwefel). Bei der Zersetzung mit HCl hat man genau zu beobachten, dass nur das CaS_5, nicht aber noch das S_2CaO_3 mit zersetzt wird; man arbeitet also mit genau berechneten Mengen, sodass die Flüssigkeit alkalisch bleibt (um As in Lösung zu erhalten). Ueberschuss an Säure lässt ausserdem ein grobes, harzähnliches Schwefel-

pulver mit ausfallen, welches von der Zersetzung des S_2CaO_3 herrührt.



$$CaS_2O_3 + 2(HCl) = CaCl_2 + H_2O + SO_2 + S$$



$$5(SO_2) + 5(H_2S) = 5(H_2O) + \underbrace{S_5O_5}_{\text{Pentathionsäure.}} + 5S$$

Der gesammelte, ausgefällte Schwefel wird zur Entfernung von $CCaO_3$ und Fe mit verdünnter HCl digerirt und mit Wasser bis zur vollkommenen Reinheit ausgewaschen.

Eigenschaften: Höchst zartes, gelblich weisses Pulver, welches fast vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff ist und geprüft wird, wie Sulfur depuratum.

Schwefelwasserstoff H_2S.

Hydrothionsäure.

Gewinnung: Dieses für die Analyse unentbehrliche Gas entsteht überall da, wo Schwefel mit Wasserstoff in statu nascendi zusammentreffen. Man bereitet es aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefel- oder Salzsäure.



$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Ein sehr reines Schwefelwasserstoffgas wird erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von Paraffin mit gewaschenem Schwefel.

Eigenschaften: Farbloses, übelriechendes, brennbares, coercibles, giftiges Gas, welches häufig bei der Fäulniss organischer Substanzen auftritt (faulenden Eiern ihren Geruch ertheilt) und in Wasser (3 Vol.) löslich ist. (Aqua hydrosulfurata). Spec. Gew. 1,177 (Luft = 1). Die wässrige Lösung wird beim Aufbewahren zersetzt:



$$H_2S + O = H_2O + S$$

Ebenso wie Sauerstoff wirken Cl, Br und J unter Bildung ihrer Wasserstoffsäuren. Als Reagens findet H_2S Anwendung zur Fällung der Schwermetalle aus ihren Lösungen.

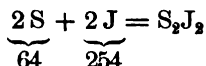
Sulfur chloratum SCl_2

ist eine leicht zersetzliche, braunrothe Flüssigkeit, welche keine pharmaceutische Verwendung findet.

Sulfur jodatum S_2J_2.

Durch Zusammenreiben und Schmelzen von (1) S und (4) J erhält man nach dem Erkalten der Masse ein Präparat, welches

zerrieben ein schwarzgraues, metallglänzendes Pulver darstellt, erhitzt, vollständig flüchtig sein muss, und in gut verschlossenen Gläsern vorsichtig aufbewahrt werden soll.



$$\underbrace{2\,S}_{64} + \underbrace{2\,J}_{254} = S_2J_2$$

Obsoletes Präparat von unbestimmter Zusammensetzung.

Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Hypothetisches, bekanntes

	Anhydrid:		Säure:	
1.	SO,	—	H_2SO_2,	Hydromonothionige,
2.	—	SO_2,	H_2SO_3,	Monothionige,
3.	—	SO_3,	H_2SO_4,	Monothion, Schwefel-,
4.	S_2O_2,	—	$H_2S_2O_3$,	Dithionige, Unterschweflige,
5.	S_2O_5,	—	$H_2S_2O_6$,	Dithion, Unterschwefel-,
6.	S_3O_5,	—	$H_2S_3O_6$,	Trithion,
7.	S_4O_5,	—	$H_2S_4O_6$,	Tetration,
8.	S_5O_5,	—	$H_2S_5O_6$,	Pentathionsäure.

Acidum sulfurosum H_2SO_3.

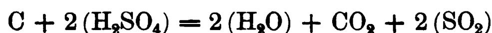
Monothionige Säure. Schwefelige Säure.

Gewinnung: Die schweflige Säure, welche neuerdings mehrfach Verwendung in der Medicin gefunden hat, wird erhalten durch Auflösen von Kupfer in Schwefelsäure und Condensation des Gases in Geissler'schen Röhren, welche in einer Kältemischung stecken.



$$Cu + 2\,(H_2SO_4) = CuSO_4 + 4\,(H_2O) + SO_2.$$

Entlässt man mittelst Temperaturerhöhung das Gas aus diesen Röhren, so wird es vom Wasser begierig absorbirt. Die wässrige Lösung kommt zur Anwendung. — Das Anhydrid entsteht ferner beim Verbrennen des Schwefels bei Zutritt der Luft (Rösten der Kiese und Blenden), beim Glühen von Kohle mit Schwefelsäure



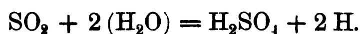
$$C + 2\,(H_2SO_4) = 2\,(H_2O) + CO_2 + 2\,(SO_2)$$

beim Erhitzen von Kupferoxyd und Schwefel:



$$2\,(CuO) + 3\,S = 2\,(CuS) + SO_2.$$

Eigenschaften: Farbloses, coërcibles, giftiges Gas, bei -10^0 flüssig, bei -70^0 krystallinisch, spec. Gew. 2,217 (Luft = 1), wird von Wasser (40 Vol.) und Weingeist (300 Vol.) reichlich gelöst. Die Lösung wirkt auf Metallsalzlösung stark reducirend und wird selbst durch H_2S reducirt.



$$SO_2 + 2\,(H_2O) = H_2SO_4 + 2\,H.$$

Die schweflige Säure ist eine zweibasische Säure und bildet demgemäss zwei Reihen von Salzen (Sulfite).

Erkennung: Schweflige Säure in ihren Salzlösungen entwickelt beim Zugiessen von stärkeren Säuren den stechenden Geruch ihres Anhydrides; das letztere färbt Jodkaliumstärkepapier blau.

Acidum subsulfurosum $H_2S_2O_3$.

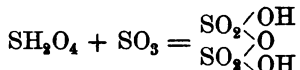
Dithionige Säure. Unterschweflige Säure.

Die unterschweflige Säure, welche sich sehr leicht zersetzt $H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$, wird nicht verwendet, wohl aber werden ihre Salze oft in Anwendung gebracht. Sie werden erhalten durch Kochen der schwefligsauren Salze mit Schwefel, und zerfallen selber bei längerem Kochen wieder in die Stoffe, aus welchen sie bereitet wurden. Beim Behandeln ihrer Lösungen (der Hyposulfite) mit stärkeren Säuren wird schweflige Säure entwickelt.

Acidum sulfuricum H_2SO_4.

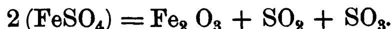
Monothionsäure. Schwefelsäure.

Gewinnung: Das Schwefelanhydrid (SO_3) findet in der Pharmacie keine Anwendung. Es ist eine asbestartige Masse, welche aus der rauchenden Schwefelsäure durch Destillation bei sehr starker Abkühlung der Vorlage erhalten werden kann, sehr hygroscopisch, mithin leicht löslich in Wasser ist, an der Luft raucht und in trocknem Zustande Lackmuspapier nicht röthet. Die rauchende Schwefelsäure (Acidum sulfuricum fumans), oder Vitriolöl, ist eine Lösung von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure



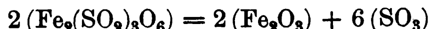
$$SH_2O_4 + SO_3 = \begin{matrix} SO_2 \langle OH \\ \quad > O \\ SO_2 \langle OH \end{matrix}$$

Sie wird erhalten durch trockene Destillation des entwässerten Eisenvitriol; der Rückstand ist caput mortuum.



$$2\,(FeSO_4) = Fe_2\,O_3 + SO_2 + SO_3.$$

Der geröstete Eisenvitriol liefert ein basisches Salz, welches wie das schwefelsaure Eisenoxyd bei der Destillation in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid zerfällt.

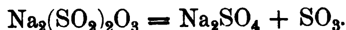


$$2\,(Fe_2(SO_2)_3O_6) = 2\,(Fe_2O_3) + 6\,(SO_3)$$

Auch bei der trockenen Destillation des entwässerten sauren schwefelsauren Natrium wird diese Säure erhalten.



$$2\,(NaHSO_4) = H_2O + Na_2(SO_2)_2O_3$$



$$Na_2(SO_2)_2O_3 = Na_2SO_4 + SO_3.$$

Eigenschaften: Die rauchende (Nordhäuser) Schwefelsäure ist eine bräunliche, ölige Flüssigkeit, welche dicke, weisse Dämpfe ausstösst; spec. Gew. 1,80—1,90. Beim Abkühlen scheiden sich grosse farblose Krystalle von Pyroschwefelsäure ($H_2S_2O_7$) ab, welche bei 35° schmelzen, und beim Erwärmen in Anhydrid und Schwefelsäure zerfallen ($SO_3 + H_2SO_4$)

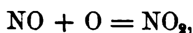
Acidum sulfuricum crudum oder englische Schwefelsäure wird fabrikmässig durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten der Pyrite (Eisenkiese mit über 50% S) zu schwefliger Säure, Oxydation dieser mittelst Salpetersäure und Wasserdampf zu Schwefelsäure und nachheriger Concentration derselben erhalten. Folgende Processe wiederholen und ergänzen sich continuirlich bei der Schwefelsäurefabrikation.



$$SO_2 + 2(HNO_3) = H_2SO_4 + 2(NO_2),$$



$$3(NO_2) + H_2O = 2(HNO_3) + NO,$$



$$NO + O = NO_2,$$



$$NO_2 + SO_2 + H_2O = NO + H_2SO_4.$$

Zwischen dem Röstofen und den Bleikammern ist der Glover- oder Coaksthurm, welcher zum Concentriren der Säure dient, eingeschaltet. Die Röstgase steigen in ihm in die Höhe, während ihnen von oben herab eine schwache Säure (1,5 spec. Gew.) entgegenrieselt, um, mit den Gasen geschwängert, unten stärker (1,7 spec. Gew.) abzufliessen und denitrit zu werden. Hinter der letzten Bleikammer befindet sich der Gay-Lussacthurm, von welchem herab starke Schwefelsäure (1,7 spec. Gew.) rieselt, welche die aus den Kammern kommenden nicht verbrauchten nitrosen Gase aufnimmt. Diese nitrose Säure wird auf den Gloverthurm gepumpt und wird in ihm von den Bestandtheilen der Röstgase (SO_2 und H_2O) so vollständig zersetzt, dass eine stickstofffreie Säure erhalten wird. Die eigentliche Bildung der H_2SO_4 findet in den Bleikammern selbst statt. Hier treten die aus dem Gloverthurm kommenden SO_2dämpfe ein; von allen Seiten strömen genau bemessene Wasserdämpfe ein, während NHO_3 von Terrassen langsam herabrieselt. — Beim Mangel an Wasser entstehen Bleikammerkrystalle $SO_2\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases}$.

Die so erhaltene Bleikammersäure, welche ca. 60% H_2SO_4 enthält, wird durch Eindampfen und Rectification in Platinretorten concentrirt, bis sie das spec. Gew. 1,834—1,836 und mit ihm einen Gehalt von 93—94% H_2SO_4 erlangt hat.

Eigenschaften: Klare, möglichst farblose, ölartige Flüssigkeit, welche im concentrirtesten Zustande 1,5% Wasser enthält, organische Körper verkohlt und selber durch verkohlende Substanzen dunkel

gefärbt wird, leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, stark sauer reagirt, beim Vermischen mit Wasser bedeutende Wärme entwickelt, bei 0^0 farblose Krystalle von reiner SH_2O_4 ausscheidet und bei 330^0 siedet, übrigens völlig flüchtig ist. Der Gehalt einer verdünnten Säure an H_2SO_4 ist dem spec. Gew. proportional und ist aus den bezüglichen Tabellen zu ermitteln. Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure, deren Salze Sulfate genannt werden.

Erkennung: Kleinste Spuren von Schwefelsäure können in wässriger Lösung durch $BaCl_2$ ermittelt werden ($SBaO_4$ wird gefällt).

Prüfung auf Arsen: In die doppelte Menge einer kaltgesättigten Lösung von $SnCl_2$ in conc. Salzsäure gegossene, mit gleichem Volumen Wasser verdünnte Säure darf auch nach längerem Stehen keine braune Flocken von Arsenmetall abscheiden. (Bettendorf.)

Chemisch reine Schwefelsäure wird aus der Englischen bereitet. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um Beseitigung von Arsen- und Stickstoffverbindungen als flüchtige Substanzen. Man überzeugt sich, ob Arsen überhaupt, ob als As_2O_3, oder als As_2O_5 vorhanden ist. Ist As_2O_5 zugegen, so kann ohne Weiteres zur Rectification geschritten werden, ist As_2O_3 zugegen, so muss diese beseitigt werden. Man fällt zu dem Zweck, nach gehöriger Verdünnung der Säure, As mit H_2S aus und concentrirt wieder, oder verwandelt es durch Zusatz von NaCl, NH_4Cl, $PbCl_2$ oder directes Einleiten von Chlorgas in $AsCl_3$, welches, nebst freier HCl bei 150^0 flüchtig, mit den ersten Dämpfen fortgeht, oder endlich, man führt As_2O_3 durch Zusatz von Kaliumbichromat oder Kaliumhypermanganat in As_2O_5 über und rectificirt. Diese letzte Procedur hat den Vortheil, dass auch gleichzeitig etwa vorhandene SO_2 in SO_3 verwandelt wird. Stickstoffverbindungen (NO_2 und NO) müssen vorher durch Kochen mit $S(NH_4)_2O_4$ beseitigt werden; sie zerfallen in H_2O und N, welches entweicht. — Metalle und Salze bleiben im letzten Achtel der Säure, welches bei der Rectification zurückbehalten wird, und, vereinigt mit dem ersen Zwanzigstel, welches (HCl haltig) ebenfalls zurückgenommen wird, als rohe Säure verbraucht werden kann. Bei der Destillation, welche stets mit Aufstossen verbunden ist, müssen mehr die Seitenwände, als der Boden der Retorte erhitzt werden; auch legt man Platinspiralen in die Retorte zur Vermeidung des Aufstossens.

Das spec. Gew. der Säure soll 1,840 sein, was einem Gehalt von 98,5% H_2SO_4 entspricht, der Siedepunkt 330^0, der Erstarrungspunkt 0^0.

Prüfung auf Salze und Selen: beim Vermischen mit dem dreifachen Volum Weingeist darf weder ein weisser, noch ein röthlicher Niederschlag erfolgen,

Prüfung auf Metalle: mit Wasser verdünnt, darf H_2S die Säure nicht fällen,

„ auf Salpetersäure und salpetrige Säure: Indigolösung darf nicht entbläut werden, auch darf bei der Schichtung der mit gleichen Volumen Wasser verdünnten, erhitzten Säure mit Eisenvitriollösung keine braune Zone auf der Berührungsfläche sichtbar werden,

„ auf schweflige Säure: Kaliumhypermanganatlösung darf nicht entfärbt werden,

„ auf Arsen: wie bei HCl angegeben, mit 2 cc. Säure, welche mit 10 cc. Wasser verdünnt werden.

Aufbewahrung: Alle drei Schwefelsäuren müssen in mit Glasstöpseln gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt werden.

Von den übrigen Schwefelsauerstoffverbindungen findet keine pharmaceutische Verwendung.

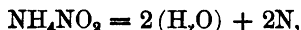
Stickstoff,

entdeckt 1772 von Rutherford, näher erkannt und Azote genannt von Scheele und Lavoisier, Nitrogen von Chaptal.

$\overset{u.v.}{N} = 14.$ (Aequivalentgewicht 2,8).

Vorkommen: Der Stickstoff bildet 79 Volumproc. der atmosphärischen Luft, ist im Ammoniak vorhanden, welches sich bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Körper an der Luft bildet, sowie als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation, ferner in vielen natürlich vorkommenden salpetersauren Salzen, und endlich im Thier- und Pflanzenleibe, für deren Aufbau und Stoffwechsel er eins der wichtigsten Elemente ist.

Gewinnung: Unrein, durch Verbrennen von Phosphor (durch Sauerstoffentziehung) unter einer Glasglocke; oder durch Kochen einer Ammoniumnitritlösung:



$$NH_4NO_2 = 2(H_2O) + 2N,$$

oder durch Zersetzen von Ammoniakliquor durch Chlorgas:



$$4(NH_3) + 3Cl = 3(NH_4)Cl + N.$$

Hierbei muss Sorge dafür getragen werden, dass NH_3 stets im Ueberschuss vorhanden sei, weil andernfalls höchst explosibler Chlorstickstoff (NCl_3) gebildet werden könnte.

Eigenschaften: Farb- und geruchloses, beständiges Gas, welches für sich allein untauglich zum Athmen ist, vermischt mit Sauerstoff jedoch die heftigen Oxydationswirkungen desselben abschwächt und so als Regulator des Lebensprocesses betrachtet werden kann. Spec. Gew. 0,791 (Luft = 1).

Erkennung; Probe mit Natronkalk erhitzt — Dämpfe bräunen feuchtes Curcumapapier, mit HCl befeuchtete Glasstäbe erzeugen Nebel von NH_4Cl.

Ammoniak NH_3.

Vorkommen: Frei nirgends wegen seiner grossen Neigung, mit H_2O Ammonium zu bilden; als Ammoniumsalz in sehr kleinen Mengen in Luft und Wasser. Es bildet sich stets, wenn N und H in statu nascendi, bei Abwesenheit einer Säure, zusammenkommen.

Gewinnung: Man zerlegt Ammonsalze durch Aetzalkalien oder Aetzalkalierden:



$$2\,(NH_4Cl) + Ca(HO)_2 = CaCl_2 + 2\,(H_2O) + 2\,(NH_3).$$

Das Gas wird von Feuchtigkeit befreit, indem man es eine Lage Aetzkalk durchstreichen lässt, und wird über Quecksilber gesammelt.

Eigenschaften: Farbloses Gas, von eigenthümlich stechendem Geruch; spec. Gew. 0,589 (Luft = 1); durch Druck (6,5 Atmosphären) zur Flüssigkeit, durch hohe Kälte (—80°) zur festen Masse condensirbar; sehr leicht löslich in Wasser, welches um so mehr löst, je kälter es ist; eine derartige Lösung ist officinell unter dem Namen Liquor Ammonii caustici (vide Liq. Ammon. caust.). Durch Zufuhr von Chlor wird NH_3 zersetzt; durch glühende Röhren geleitet, zerfällt es in seine Elementarbestandtheile; ebenso durch Electricität.

Erkennung: Ammoniak färbt rothes Lackmuspapier blau. Zur Erkennung kleinster Mengen dient das Nessler'sche Reagens (mit HgJ_2 gesättigte KaJlösung, welche mit KaHO versetzt ist, gelbes Quecksilberammoniumjodid wird gebildet).

Chlor-, Brom- und Jodstickstoff NCl_3, NBr_3, NJ_3

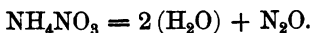
sind leicht zersetzbare, explosible Verbindungen, welche bei Einwirkung der Haloide auf Ammoniak entstehen. Die beiden ersteren sind ölige Flüssigkeiten, das letztere ist ein schwarzes Pulver.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes.

Stickstoffmonoxyd N_2O.

Stickoxydul.

Das Lustgas entsteht bei Einwirkung von kalter, sehr verdünnter NHO_3 auf HCl, Sn oder Hg, oder durch Erhitzen von Ammonnitrat:



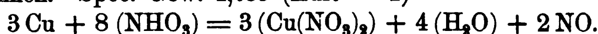
$$NH_4NO_3 = 2\,(H_2O) + N_2O.$$

Coërcibles, farbloses Gas, welches aufregend, berauschend wirkt, das Brennen unterhält, bei — 105° krystallisirt, mit Schwefelkohlenstoff die höchsten Kältegrade erzeugt (bis — 140°). Spec. Gew. 1,52 (Luft = 1). Dem Anhydrid entspricht eine Säure (NHO), welche jedoch nur in ihren Salzen bekannt ist.

Stickstoffdioxyd N_2O_2 [= 2 (NO)].

Stickoxyd.

Farbloses permanentes Gas, welches bei Einwirkung der NHO_3 auf Metalle entsteht. Es nimmt stets Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft auf, zu N_2O_4 werdend, und unterhält ebenfalls das Verbrennen. Spec. Gew. 1,039 (Luft = 1)



$$3\,Cu + 8\,(NHO_3) = 3\,(Cu(NO_3)_2) + 4\,(H_2O) + 2\,NO.$$

Stickstofftrioxyd N_2O_3.

Salpetrigsäureanhydrid.

Es entsteht beim Vermischen von 1 Vol. O und 4 Vol. NO ist bei starker Abkühlung als eine blaue Flüssigkeit zu erhalten, welche rothe Dämpfe ausstösst. Man erhält es bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker, Stärke und Kohlehydrate überhaupt. Die eigentliche Säure, das Hydrat, NHO_2, ist unbekannt; ihre Salze entstehen beim Schmelzen der Nitrate bei Gegenwart von Pb, welches dabei in PbO verwandelt wird; bei einzelnen durch einfaches Glühen der Nitrate. Die salpetrige Säure ist einbasisch; ihre Salze heissen Nitrite.

Stickstofftetroxyd N_2O_4 [= 2 (NO_2)].

Fälschlich Untersalpetersäure.

Man erhitzt Bleinitrat bei vorzüglich gekühlter Vorlage.



$$Pb(NO_3)_2 = PbO + O + 2\,(NO_2).$$

Rothe Flüssigkeit, welche bei — 10° farblos krystallisirt, bei 25° siedet, Br und J aus ihren Verbindungen treibt, typischen H ersetzt, durch H_2O in Salpetersäure und salpetrige Säure zersetzt wird.



$$2\,(NO_2) + H_2O = HNO_3 + HNO_2.$$

Bei höherer Temperatur wird NHO_3 in NO_2 und H_2O zersetzt; wird also bei der Destillation der NHO_3 nicht darauf geachtet, dass stets saures Salz gebildet bleibt, so geht in Folge der erhöhten Temperatur die angegebene Zersetzung vor sich und färbt die bereits überdestillirte Säure durch Aufnahme von NO_2 tiefroth. (Acidum nitricum fumans).

Stickstoffpentoxyd N_2O_5.

Salpetersäureanhydrid.

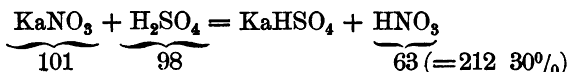
Farblose rhombische Prismen, welche bei 30° schmelzen, bei 45° sieden und erhalten werden durch Zersetzung von trockenem $NAgO_3$ durch trockenes Chlorgas.

Acidum nitricum HNO_3.

Vorkommen: Nur gebunden. Als $NNaO_3$ in grossen Mengen, ebenso als $NKaO_3$ (vide Salpeter!); als $N(NH_4)O_3$ in vielen Wassern Salpetersaure Salze entstehen durch weitere Oxydation der salpetrigsauren Salze überall da, wo stickstoffhaltige Körper bei Gegenwart starker Basen verwesen. Dass hierbei das Ozon eine wichtige Rolle spielt, geht aus dem Umstande hervor, dass Salpetersäure erzeugt wird beim anhaltenden Durchschlagenlassen von electrischen Funken durch Röhren, in welchen Sauerstoff, Stickstoff und Aetzalkaliflüssigkeiten enthalten, also die vorbemerkten Bedingungen für Salpetersäureerzeugung erfüllt sind.

Gewinnung: Die rohe Salpetersäure mit einem Gehalt an reiner Säure von 50—52% (spec. Gew. = 1,323—1,331), wird fabrikmässig gewonnen durch Zersetzung des Salpeters mit Schwefelsäure.

Die reine Salpetersäure wird entweder in derselben Weise, jedoch unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln, oder durch Rectification der rohen Säure gewonnen.



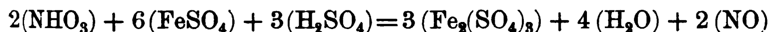
$$\underbrace{KaNO_3}_{101} + \underbrace{H_2SO_4}_{98} = KaHSO_4 + \underbrace{HNO_3}_{63}\ (=212\ 30\%)$$

12 Theile Kalisalpeter und 13 Theile englische Schwefelsäure werden der Destillation unterworfen. Man entfernt hierbei das erste Zehntel des Destillates, oder soviel, als durch $NAgO_3$ noch gefällt wird, wozu natürlich wiederholte Proben anzustellen sind. Dieser Chlorgehalt rührt von der Schwefelsäure her. Das Destillat, welches durch andere Stickstoffverbindungen mehr oder weniger gelb erscheint, wird durch einfaches Erhitzen mit etwas Wasser entfärbt. — Bei der Rectification der rohen Säure ist der letzte Theil ebenfalls zurückzubehalten, weil, namentlich bei hoher Temperatur, möglicherweise Schwefelsäure, welche die rohe Säure enthält, mit übergeht und das Destillat verunreinigen würde. — In beiden Fällen wird das Destillat mit Wasser zum spec. Gew. 1,185 verdünnt und enthält so 30% NHO_3.

Eigenschaften: NHO_3 ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, spec. Gew. 1,55, welche bei —50° erstarrt, bei 86° siedet, an der Luft raucht. Die officinelle Säure ist eine

Auflösung derselben in Wasser, deren spec. Gew. 1,185 ist, und die bei wenig über 100° siedet und völlig flüchtig ist. Eine Säure, welche 68% NHO_3 enthält (spec. Gew. 1,42), siedet constant bei 121°. Das spec. Gew. nimmt mit dem Gehalt an NHO_3 zu. — Die Salpetersäure ist eins der kräftigsten Oxydationsmittel. Sie oxydirt und löst Metalle unter Entwickelung von NO_2, theils aber unter Bildung von Nitraten, führt niedere Oxydationsstufen in höhere über und zerstört organische Substanzen unter Gelbfärbung derselben (Bildung von Xanthoproteinsäure). Bei Einwirkung auf eine Reihe anderer Körper wird H durch NO_2 substituirt (Nitroverbindungen). — Die Salpetersäure ist eine einbasische Säure; ihre Salze heissen Nitrate.

Erkennung: Freie Säure entfärbt Indigolösung, besonders beim Kochen unter Zusatz von SH_2O_4, und wird, selbst in Spuren, durch Brucin roth gefärbt. Ihre Salze werden beim Kochen mit $SFeO_4$ und SH_2O_4 erkannt, wobei durch Freiwerden von NO Bräunung eintritt (Schlösing'sches Verfahren zur Bestimmung der NHO_3)



$$2(NHO_3) + 6(FeSO_4) + 3(H_2SO_4) = 3(Fe_2(SO_4)_3) + 4(H_2O) + 2(NO)$$

Brucinlösung (1 Th. Brucin und 5 Th. verdünnte Schwefelsäure zu 1 Liter gelöst), mit gleichem Volum einer Nitratlösung vermischt, bewirkt, wenn vorsichtig conc. Schwefelsäure darunter geschichtet wird, eine rothe Zone; Diphenylamin (1 Th. und 5 Th. verdünnte Schwefelsäure zu 100 cc. gelöst) in gleicher Weise eine blaue Zone. Freie Säure ist quantitativ durch Titriren mit Normalalkali zu bestimmen; in Nitraten durch Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak (durch Erhitzen in alkalischer Flüssigkeit unter Zufuhr von Wasserstoff in statu nascendi) und Titriren desselben mit Normaloxalsäure. (Methode von Harcourt und Siewert.)

Prüfung auf J: Mit gleichen Vol. Wasser und Chloroform vermischt, darf nach Zusatz von etwas Stanniol beim Erwärmen keine Röthung auftreten;

„ auf HJO_3: mit gleich viel Wasser und sehr wenig H_2S-wasser vermischt, darf beim Schütteln mit Chloroform dieses nicht geröthet werden



$$2(JOH_3) + 5(H_2S) = 6(H_2O) + 5S + 2J.$$

„ auf HNO_2: Chamäleonlösung darf von der verdünnten Säure nicht entfärbt werden;

„ auf As: mit NaHO lösung übersättigt und mit Eisen und Zinkfeile erwärmt, darf AsH_3 nicht entwickelt werden;

„ auf Fe: nach dem Uebersättigen mit NH_4HO darf H_2S-wasser keinen schwarzen Niederschlag bewirken;

Prüfung auf SH_2O_4: mit 5 Theilen H_2O verdünnte Säure darf durch N_2BaO_6 nicht getrübt werden;
„ auf Cl: ebensowenig durch $NAgO_3$:
Aufbewahrung: Vorsichtig in Glasstöpselgefässen.

Acidum nitricum fumans.

Rauchende Salpetersäure.

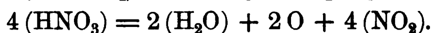
Gewinnung: Man unterwirft 2 Theile Salpeter und 1 Theil engl. Schwefelsäure der Destillation. Es wird hierbei zunächst nur die Hälfte des Salpeters zersetzt unter Bildung von saurem Kaliumsulfat; dieses wirkt erst bei gesteigerter Temperatur auf die andere Hälfte des Nitrates ein, bewirkt aber unter Bildung des neutralen Sulfates die Zersetzung der eutstehenden NHO_3 in Wasser und Untersalpetersäure, welche von dem Destillat gelöst wird und dieses tiefroth färbt:



$$\underbrace{2\,(KaNO_3)}_{202} + \underbrace{H_2SO_4}_{98} = KaHSO_4 + KaNO_3 + HNO_3.$$



$$2\,(KaHSO_4) + KaNO_3 = Ka_2SO_4 + HNO_3.$$



$$4\,(HNO_3) = 2\,(H_2O) + 2\,O + 4\,(NO_2).$$

Kleine Quantitäten rauchende Salpetersäure lassen sich auch gewinnnen durch Destillation eines mit $3^0/_0$ Stärkemehl versetzten Salpeters mit gleichen Gewth. Schwefelsäure, spec. Gew. 1,840.

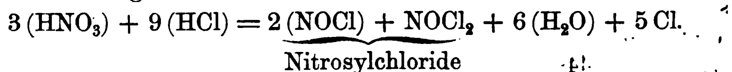
Eigenschaften: Klare, tiefrothe Dämpfe ausstosende Flüssigkeit spec. Gew. 1,450 — 1,500, welche noch kräftiger wirkt, als die gewöhnliche Säure; beim Vermischen mit Wasser wird sie farblos und muss beim Verdampfen völlig flüchtig sein; erstarrt bei — 40^0.

Prüfung auf Cl: die mit Wasser stark verdünnte Säure darf durch $NAgO_3$;
„ auf SH_2O_4; und durch Ba_2NO_6 erst nach fünf Minuten getrübt werden.
Aufbewahrung: Wie acidum nitricum.

Acidum chloro-nitricum.

Königswasser.

Eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1,185) und 3 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1,124), welche in der Technik zum Lösen der Metalle benutzt wird. Ihre Wirksamkeit beruht auf der wasserstoffbindenden Kraft freien Chlors und leicht zersetzbarer Chlorverbindungen:



$$3\,(HNO_3) + 9\,(HCl) = \underbrace{2\,(NOCl) + NOCl_2}_{\text{Nitrosylchloride}} + 6\,(H_2O) + 5\,Cl.$$

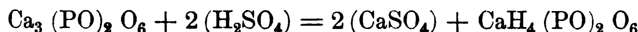
Phosphor,

entdeckt 1669 von Brandt und 1670 von Kunkel.

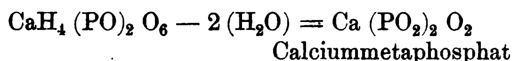
$\overset{\prime\prime\prime\text{ u. v}}{P} = 31$ (Aequivalentgewicht 6,2).

Vorkommen: Phosphor kommt nie rein vor in der Natur, an Säuren gebunden sehr häufig, so in den Phosphoriten, Koprolithen, im Osteolith, in Apatitgesteinen und anderen, welche integrirende Bestandtheile der Ackerkrume bilden. Aus dieser wird Phosphor (in seinen Verbindungen) von den Vegetabilien aufgenommen, geht in den thierischen Organismus über und bildet in demselben als phosphorsaures Calcium den Hauptbestandtheil des Knochengerüstes.

Gewinnung: Die Darstellung des Phosphors geschieht fabrikmässig durch Zerlegung weiss gebrannter Knochen mit Schwefelsäure, Glühen des sauren phosphorsauren Calcium mit Kohle, Destillation und Formen unter Wasser ($CCaO_3$, welches gleichzeitig in der Knochenasche mit vorhanden, wird von SH_2O_4 in $CaSO_4$ verwandelt und mit ausgeschieden):

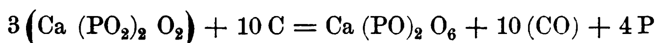


$$Ca_3\,(PO)_2\,O_6 + 2\,(H_2SO_4) = 2\,(CaSO_4) + CaH_4\,(PO)_2\,O_6$$



$$CaH_4\,(PO)_2\,O_6 - 2\,(H_2O) = Ca\,(PO_2)_2\,O_2$$

Calciummetaphosphat



$$3\left(Ca\,(PO_2)_2\,O_2\right) + 10\,C = Ca\,(PO)_2\,O_6 + 10\,(CO) + 4\,P$$

Nach einem von Flock vorgeschlagenen Verfahren werden die nicht gebrannten Knochen erst entfettet, dann mit Salzsäure ausgezogen; die Knochenreste (Knorpel) dienen zur Leimfabrikation. Die salzsaure Phosphatlösung wird durch Eindampfen concentrirt, wobei sich das Phosphat abscheidet und durch Abgiessen von der Chlorcalciumlauge getrennt wird. Getrocknet wird es mit Kohle geglüht, wie oben. Hauptfabrikationsorte sind Lyon und Birmingham.

Eigenschaften: Phosphor kommt in zwei Modificationen vor, welche sich folgendermassen unterscheiden:

α P	β P
krystallisirt, weiss, wachsähnlich;	amorph, scharlach- bis carmoisinroth;
in Schwefelkohlenstoff löslich;	in Schwefelkohlenstoff unlöslich;
leuchtet im Dunkeln;	leuchtet im Dunkeln nicht;
riecht knoblauchartig, schmeckt scharf;	riecht und schmeckt nicht;
ist stark giftig;	soll nicht giftig sein;
durch Reibung leicht entzündbar;	durch Reiben nicht entzündbar;
schmilzt bei [illegible]°, siedet bei 290°;	schmilzt bei 260°;

α P

geht bei längerer Aufbewahrung unter Zutritt des Sonnenlichtes, sowie beim Erhitzen in verschlossenen Röhren auf 250° in β P über;

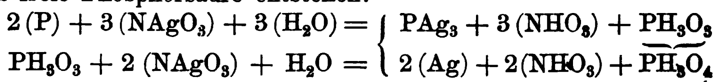
β P

geht beim Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre auf 260° zurück in α P.

Der gewöhnliche (α) Phosphor ist unlöslich in Wasser, löslich in fetten und ätherischen Oelen, Aether und Schwefelkohlenstoff, und krystallisirt beim Verdampfen solcher Lösungen in farblosen glänzenden Oktaëdern; beim Aufbewahren in Wasser, sobald ein Theil des Phosphors nicht von demselben umspült ist, entsteht Ozon; von feuchter Luft wird er oxydirt; durch NHO_3 und durch Königswasser wird er zu Phosphorsäure gelöst; von kaustischen Alkalien wird er gelöst unter Bildung von Phosphorwasserstoff. Das spec. Gewicht des Phosphordampfes bei 500° ist 4,35 (Luft = 1).

Der rothe (β) Phosphor ist ganz gefahrlos zu erhalten durch Lösen von 3 Th. Phosphor in 20 Th. Schwefelkohlenstoff, Zusatz von 1 Th. Jod und darauf 1 Th. Alkohol oder Terpenthinöl. Als besondere Modification gilt der schwarze, rhomboedrische, metallinische Phosphor, welcher beim Erhitzen des gewöhnlichen Phosphors mit Blei in geschmolzenen Röhren entsteht und in den Phosphorbronzen als vorhanden angenommen wird.

Erkennung: Die Erkennung des Phosphors an den angeführten Eigenschaften ist nicht schwierig. In Gemengen zeigt er folgendes Verhalten: Leuchten im Dunkeln; Färbung von $NAgO_3$-papier beim Verdampfen (um sicher zu sein, dass nicht H_2S Färbung verursacht, wird $Pb\overline{Ac}$ papier mit aufgehängt; letzteres wird durch P nicht geschwärzt) (Scheerer); Leuchten bei der Destillation im Mitscherlich'schen Apparat; Phosphorsäurereactionen des bei der Destillation im Mitscherlich'schen Apparat gesammelten und durch Kochen mit NHO_3 oxydirten Phosphors; grüne Färbung der Phosphorwasserstoff-Flamme (Dussard und Blondlot); phosphorwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas in Silberlösung geleitet, scheidet Phosphorsilber und metallisches Silber aus; phosphorhaltige Gemenge, mit verdünnter SH_2O_4 erwärmt, lassen in einem Kohlensäurestrom Phosphor dampfförmig entweichen und in der, mit neutraler Silberlösung gefüllten Vorlage Phosphorsilber ausscheiden und freie Phosphorsäure entstehen:



$$\left.\begin{array}{l} 2(P) + 3(NAgO_3) + 3(H_2O) = \\ PH_3O_3 + 2(NAgO_3) + H_2O = \end{array}\right\{ \begin{array}{l} PAg_3 + 3(NHO_3) + PH_3O_3 \\ 2(Ag) + 2(NHO_3) + PH_3O_4 \end{array}$$

Käuflicher Phosphor ist häufig sehr rein, häufig aber bedeutend mit Arsen, Schwefel, seltener mit anderen Elementen verunreinigt. Spec. Gew. 2,1.

Phosphorwasserstoffe.



Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Brom und Jod.

PCl_3 Chlorür, PCl_5 Chlorid, PClO Oxychlorid.

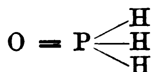
PBr_3 Bromür, PBr_5 Bromid, PJ_3 Jodür, PJ_5 Jodid.

Phosphor und Schwefel

verbinden sich beim Zusammenerhitzen in verschiedenen Verhältnissen, theils Flüssigkeiten, theils Krystalle bildend.

Sauerstoffverbindungen.

Die Constitution dieser Verbindungen findet eine Erklärung in der Annahme, dass sich dieselben von der hypothetischen Verbindung



ableiten und dass in derselben je ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome durch Hydroxyl vertreten sind. Dementsprechend ist denn auch thatsächlich die unterphosphorige Säure $O = P \begin{smallmatrix} OH \\ H \\ H \end{smallmatrix}$ eine einbasische, die phosphorige Säure $O = P \begin{smallmatrix} OH \\ OH \\ H \end{smallmatrix}$ eine zweibasische und die Phosphorsäure $O = P \begin{smallmatrix} OH \\ OH \\ OH \end{smallmatrix}$ eine dreibasische Säure.

Unterphosphorige Säure H_3PO_2.

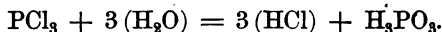
Gewinnung: Zersetzen des unterphosphorigsauren Baryum (Digeriren von Phosphor mit Aetzbaryumlösung, Ausfällen des unzersetzten Barytes durch CO_2 und Filtriren) durch Schwefelsäure. Bildet wasserfreie Krystalle, deren Lösung kräftig reducirend auf Metallsalzlösungen einwirkt, wobei sie selbst zu Phosphorsäure oxydirt wird. Ihre Salze heissen Hypophosphite.

Phosphorigsäureanhydrid P_2O_5.

Weisse Flocken, durch Erhitzen von Phosphor in einem trockenen Luftstrom, aber bei mangelnder Sauerstoffzufuhr, zu erhalten.

Phosphorige Säure H_3PO_3.

Gewinnung: Lösen des Anhydrides in Wasser oder Zersetzen des Phosphorchlorürs durch Wasser:



$$PCl_3 + 3(H_2O) = 3(HCl) + H_3PO_3.$$

Die Lösung wirkt ebenfalls stark reducirend und scheidet die Metalle aus ihren Lösungen ab, selbst zu Phosphorsäure werdend. Ihre Salze heissen Phosphite.

Phosphorsäureanhydrid P_2O_5.

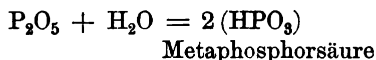
Man erhält das Anhydrid durch Verbrennen von Phosphor in trockener Luft oder überschüssigem Sauerstoff unter einer Glasglocke, an deren Wandungen es in Form von weissen, hygroscopischen Flecken ansetzt, die in Wasser zu Metaphosphorsäure löslich sind.

Acidum phosphoricum H_3PO_4.

Phosphorsäure. Orthophosphorsäure.

Gewinnung: Phosphorsäure ist auf verschiedene Weise zu gewinnen:

1. Lösen des Anhydrids in Wasser, Kochen und Eindampfen bis zum vorgeschriebenen spec. Gew.



$$P_2O_5 + H_2O = 2(HPO_3)$$
Metaphosphorsäure



$$PHO_3 + H_2O = H_3PO_4.$$

2. Per deliquium. Phosphorstangen werden in einem, auf einer Flasche stehenden Trichter strahlenförmig neben einander geschichtet, um der Luft eine möglichst grosse Berührungsfläche zu bieten; in feuchte Räume gestellt, zerfliesst der Phosphor zu phosphorigsäurehaltiger Phosphorsäure, die durch Kochen mit wenig NHO_3 vollständig in Phosphorsäure übergeführt wird:



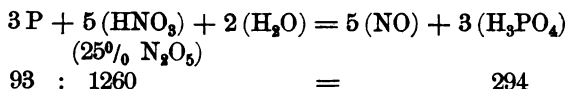
$$H_3PO_3 + 2(HNO_3) = H_2O + 2(NO) + H_3PO_3.$$

3. Ex ossibus. Weiss gebrannte Knochen werden mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen; die phosphorsaure Calciumlösung wird vom Gyps abgegossen, concentrirt und schliesslich aus ihr mit verdünnter Schwefelsäure und Weingeist der letzte Kalkrest ausgefällt; die Säure wird vom Weingeist aufgenommen, welcher durch Destillation von ihr zu trennen ist, und ist schliesslich auf das vorgeschriebene sp. Gew. zu bringen:



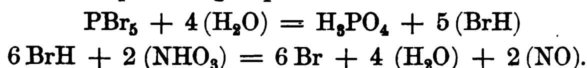
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3(H_2SO_4) = 3(CaSO_4) + 2(H_3PO_4).$$

4. Durch Oxydation mit Salpetersäure. In erwärmte (50 bis 60°) Salpetersäure (sp. Gew. 1,18) wird Phosphor eingetragen und mässig erhitzt, nie gekocht; man wendet hierzu entweder eine tubulirte Retorte mit Vorlage, oder einen, mit einer ca. 2 Meter langen Glasröhre, welche durch den Gummiverschluss geht und in den Schornstein führt, versehenen Stehkolben an, welche im Sandbade erhitzt werden; in ersterem Falle ist das Uebergehende wiederholt zurückzugiessen, in letzterem Falle tröpfelt das Verdampfende fortwährend aus dem Abzugsrohr in die Flüssigkeit zurück, ohne den Kolben zu gefährden. Sobald der Phosphor gelöst ist, wird die Lösung in einer Porcellanschale eingedampft, um überschüssige Salpetersäure (jetzt durch Kochen) zu entfernen; in die verdünnte Säure wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, um Arsen (von dessen Gegenwart man sich überhaupt vorher zu überzeugen hat) auszufällen; nach dem Absetzen wird filtrirt, eingedampft und auf das vorgeschriebene sp. Gew. gebracht. Die Säure muss durchaus frei sein von NHO_3, weil sonst der durch H_2S ausgeschiedene Schwefel oxydirt und die Phosphorsäure durch Schwefelsäure verunreinigt werden würde:



$$3\,P + 5\,(HNO_3) + 2\,(H_2O) = 5\,(NO) + 3\,(H_3PO_4)$$
$$(25\%\ N_2O_5)$$
$$93 : 1260 = 294$$

5. Nach Markoe-Boston. In einen Kolben, welcher doppelt so gross ist, als nöthig zur Aufnahme der Substanzen, werden 60 Gramm Phosphor mit 360 Gramm Wasser übergossen, dazu gethan 0,6 Gramm Jod und nach Lösung dessen tropfenweis 3 bis 4 Gramm Brom. Sobald die Reaction nachgelassen, werden 360 Gramm Salpetersäure (1,42 sp. Gew., oder schwächere verhältnissmässig mehr) zugefügt und der Apparat, welcher so construirt ist, dass seinem Halse ein Trichter eingefügt ist, über welchen ein zweiter gestürzt ist (als Condensator), in ein Wasserbad gesetzt. Ist der Process anfangs zu stürmisch, kühlt man mit Eis, wird er zum Schluss zu langsam, giesst man etwas heisses Wasser zu. Nach 24 bis 48 Stunden ist sämmtlicher Phosphor gelöst. Der Inhalt wird erhitzt, um überschüssige NHO_3, Br und J zu verjagen, H_2S durchgeleitet (wenn As vorhanden) und schliesslich auf das nöthige sp. Gew. gebracht. Dieses Verfahren lässt sich auch mit sehr grossen Phosphormengen practisch ausführen:



$$PBr_5 + 4\,(H_2O) = H_3PO_4 + 5\,(BrH)$$
$$6\,BrH + 2\,(NHO_3) = 6\,Br + 4\,(H_2O) + 2\,(NO).$$

Immer wieder freiwerdende Mengen Brom wirken immer wieder auf neue Phosphormengen und bewirken mit Hülfe der Salpetersäure eine allmälige Lösung.

Eigenschaften: Farb- und geruchlose, sauer schmeckende Flüssigkeit, von 1,120 spec. Gew. (20% PH_3O_4), aus welcher beim Eindampfen Krystalle erhalten werden können; beim Erhitzen über 200° verliert sie Wasser:



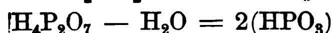
$$2(H_3PO_4) - H_2O = H_4P_2O_7$$

und geht über in

Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$

eine saure, syrupdicke Flüssigkeit, die zwei-, auch vierbasisch wirkt und bei weiterem Erhitzen übergeht in

Metaphosphorsäure HPO_3



$$H_4P_2O_7 - H_2O = 2(HPO_3)$$

eine feste glasige Masse, welche unter den Namen

Acidum phosphoricum glaciale

Eisphosphorsäure

officinell ist und einbasisch wirkt; ihre Lösung geht beim Kochen mit Wasser wieder in Orthophosphorsäure über. Die Salze der Phosphorsäure werden Phosphate genannt.

Erkennung: Die gewöhnliche, dreibasische Phosphorsäure giebt, nach geschehener Neutralisation, mit $NAgO_3$ einen gelben Niederschlag, welcher von NHO_3 und von NH_4HO farblos gelöst wird, coagulirt Eiweiss nicht; die Pyrophosphorsäure giebt mit $NAgO_3$ einen weissen Niederschlag und coagulirt ebenfalls Eiweiss nicht; die Metaphosphorsäure giebt mit $NAgO_3$ einen weissen Niederschlag und fällt Eiweiss. — $BaCl_2$ ruft in alkalischen Lösungen einen weissen Niederschlag hervor, welcher in NHO_3 löslich ist. Eisenchlorid fällt, im Ueberschuss, auch in Salzsäure lösliches, phosphorsaures Eisenoxyd, welches unlöslich in Essigsäure ist. $SMgO_4$, NH_4Cl und NH_4HO fällen in Säuren lösliche, weisse, basisch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, welche zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure dient. (Der Niederschlag wird getrocknet, geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.) Molybdänsaures Ammon in salpetersaurer Lösung erzeugt einen, in NH_4HO löslichen gelben Niederschlag. Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure dient auch in vielen Fällen die Titrirmethode mit Uranlösung. Zu dem Zwecke werden 34 g salpetersaures Uranoxyd unter Zusatz von 4 g. Natriumacetat zu 1 L. gelöst. Um den Titre zu stellen, werden 50 cc. einer Lösung von 10,085 krystallisirtem Natriumphosphat (= 0,1 g. P_2O_5) mit 5 cc. Natriumacetatlösung (10 %) vermischt und nach dem Erhitzen mit

soviel der Uranlösung versetzt, dass eine herausgenommene Probe, neben frisch bereitete Kaliumeisencyanürlösung gebracht, an der Berührungsstelle sofort eine rothbraune Zone erzeugt. Es ist alsdann alle gelöste Phosphorsäure in unlösliches, weisslichgelbes, phosphorsaures Uranoxyd verwandelt. Jetzt wird soviel Wasser zugesetzt, dass die gleiche Reaction durch genau 20 cc. der Lösung bewirkt wird. Es entspricht sodann jeder Cubikcentimeter derselben 0,005 g. P_2O_5.

Prüfung auf As: 5 cc. Phosphorsäure werden mit 5 cc. Wasser vermischt; im übrigen wird verfahren wie bei der Salzsäure angegeben ist. — Zur Syrupsdicke eingedampft, darf die mit doppeltem Volumen gesättigter Zinnchlorürlösung vermischte Säure nach dem Erwärmen Abscheidung von metallischem Arsen nicht erkennen lassen;

„ auf PH_3O_3: mit einigen Tropfen Kaliumhypermanganatlösung vereint, darf keine Entfärbung stattfinden;

„ auf NHO_3 und nitrose Verbindungen überhaupt: die mit dem gleichen Volumen conc. Schwefelsäure vermischte Säure darf nach dem Ueberschichten mit kalt gesättigter Eisenvitriollösung keine braune Zone an der Berührungsfläche erkennen lassen; auch darf beim Erhitzen mit einigen Tropfen Indigolösung keine Entfärbung stattfinden;

„ auf SH_2O_4: die mit Wasser verdünnte Säure soll durch N_2BaO_6 nicht zu stark getrübt werden;

„ auf CaO und MgO: die Säure darf weder durch Alkoholzusatz, noch durch überschüssiges Ammon getrübt werden. (Knochensäure, Säure aus Phosphoriten.)

Arsen,

als Metall von Albertus Magnus im 13. Jahrhundert erkannt, von Schröder 1694 zuerst dargestellt.

$\overset{\prime\prime\prime\ \text{u.}\ v}{\text{As}} = 75$ (Auquivalentgewicht 15).

Vorkommen: Gediegen als Scherbenkobalt (Fliegenstein); vererzt als Arsenblüthe (As_2O_3), Operment und Realgar (As_2S_2 und As_2S_3), Arsenkies (weicher $FeAs_2$, harter oder Mispickel FeAsS); ferner im Eisenpecherz (mit Eisenoxyd), im Pharmakolith (mit Ca); im Kupferglimmer, Linsenerz, Olivenerz (mit Kupfer); im Glanzkobalt; im Kupfernickel u. v. a. Kleine Mengen kommen in vielen Mineralien und Mineralwässern vor.

Gewinnung: Am häufigsten durch Rösten des Arsenikkieses bei Abschluss der Luft, oder durch Umsublimation des natürlich vorkommenden Metalles. $FeAs_2, FeS_2 = 2As + 2(FeS)$.

Eigenschaften: Stahlgrauglänzendes, sprödes Metall, krystallisirt in Rhomboedern, ist, erhitzt, ohne zu schmelzen, flüchtig; verbrennt, unter Zutritt der Luft zu As_2O_3 unter Entwickelung von Knoblauchgeruch; an der Oberfläche wird es durch feuchte Luft und Wasser leicht oxydirt, ist deshalb sehr giftig, fast unlöslich in HCl, leicht löslich in NHO_3 und zwar je nach dem Grade der Einwirkung zu AsH_3O_3 oder zu AsH_3O_4; spec. Gew. 5,8; spec. Gew. des Dampfes bei 860° 10,2 (Luft = 1).

Erkennung: Das Arsenmetall verbreitet, auf glühende Kohle gebracht, Geruch wie Knoblauch, und liefert, in einer spitz zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, einen braunen glänzenden Spiegel.

Wasserstoffverbindungen des Arsen.

Arsenwasserstoff AsH_3.

Farbloses, giftiges, brennbares Gas vom spec. Gew. 2,69 (Luft = 1), durch grosse Kälte zur Flüssigkeit condensirbar, entsteht bei Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf arsenige oder auf Arsensäure oder auf deren Salze. Metalle, welche bei Anwesenheit von Säuren, das Wasser zersetzen, bewirken unter gleichzeitiger Abscheidung eines Theiles metallischen Arsens die Entwickelung von AsH_3, welches, im Marsch'schen Apparat erzeugt, folgendes Verhalten zeigt: wird der horizontale Theil der zur Spitze ausgezogenen Röhre erhitzt, so lagert sich hinter der erhitzten Stelle ein Spiegel von metallischem Arsen ab; dieser Spiegel ist schwarzbraun, glänzend, in dünnen Lagen durchsichtig und im Hstrom leicht fortzutreiben; wird seitwärts in das entzündete Gas ein kalter Porcellanscherben gehalten, so wird das AsH_3 zersetzt und es lagert sich auf dem Scherben ein Fleck von metallischem As ab; dieser Fleck ist glänzend braunschwarz, in dünneren Lagen hellbraun, durchscheinend, löslich in $ClNaO_3$ und Ammoncarbonat, unlöslich in HCl; wird AsH_3 in verdünnte $NAgO_3$-Lösung geleitet, so wird sämmtliches AsH_3 zersetzt und unter Abscheidung von metallischem Ag und Bildung freier NHO_3 in AsH_3O_3 übergeführt; dem Filtrate fällt H_2S gelbes As_2S_3 aus.

Fester Arsenwasserstoff As_2H_2.

Haloidverbindungen des Arsen.

Arsenium chloratum $AsCl_3$.

Arsentrichlorid.

Gewinnung: Verbrennen von Arsen in Chlorgas; Destillation des As_2O_3 mit NaCl und SH_2O_4 (Verfahren von Schneider zur Abscheidung bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, jedoch nur

für Arsenite anwendbar), oder endlich fabrikmässig durch Destillation des Quecksilberchlorid mit Arsensulfid.

Eigenschaften: Farblose, syrupdicke Flüssigkeit, welche bei -92^0 erstarrt, bei 132^0 siedet, Phosphor und Schwefel löst, klar mischbar ist mit Weingeist, Aether und ätherischen Oelen, Wasser aus der Luft anzieht, und durch viel Wasser zersetzt wird in krystallisirte As_2O_3 und HCl. Höchst giftig!

Arsenium iodatum AsJ_3.

Arsentrijodid.

Gewinnung: Fein zerriebenes (1) Arsen wird mit (5,5) Jod im Porcellantiegel vorsichtig und in nicht zu grossen Quantitäten (50,0) erwärmt.

Eigenschaften: Dunkelpurpurrothe, krystallinische, sehr hygroscopische Masse, welche wie das Chlorür, in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist und, wie jenes, höchst ätzend wirkt.

Sauerstoffverbindungen des Arsen.

Acidum arsenosum As_2O_3.

Arsenigsäureanhydrid. Arsentrioxyd.

Gewinnung: Der weisse Arsenik wird hüttenmännisch (Freiberg und Reichenstein, auch in England) gewonnen beim Rösten der Ashaltigen Co, Ni und Snerze durch Condensation der Dämpfe im Giftthurm, oder auch in Gifthütten durch Rösten von Arsenikkies bei Zutritt der Luft.

Eigenschaften: Der weisse Arsenik kommt entweder als Giftmehl (häufig stark verunreinigt mit Schwerspath, Gyps, Sand) in den Handel, oder wird raffinirt (in eiförmigen, eisernen Gefässen unter gewissem Drucke umsublimirt) und erscheint so als eine durchsichtige, glasige Masse. Diese Modification (amorph) geht bei längerem Liegen in eine andere (krystallinische) über; die Masse wird (unter bemerkbarer Licht- und Wärmeentwicklung) von aussen nach innen porcellanartig, und unterscheidet sich von der ersteren Modification durch ein geringeres spec. Gewicht und schwerere Löslichkeit in H_2O, HCl und Alkalien. NHO_3 führt arsenige Säure in Arsensäure über; ebenso Königswasser und oxydirende Substanzen überhaupt. Aus ammoniakalischen und alkalischen Lösungen ist arsenige Säure krystallisirt zu erhalten. Die arsenige Säure ist in 15 Th. kochendem Wasser löslich; beim Erkalten scheidet sich jedoch ein Theil wieder aus. Glycerin vermag erwärmt fast die Hälfte seines Gewichtes zu lösen, scheidet aber beim Anziehen von Wasser ebenfalls einen Theil (amorph) wieder aus. — In wässriger Lösung mit NaHO erhitzt, wirkt As_2O_3 auf viele Substanzen reducirend,

selbst zu As_2O_5 werdend; dagegen scheidet Zink aus alkalischen Lösungen wieder aus und lässt AsH_3 entstehen. Arsenik ist eins der heftigsten Gifte.

Arsenige Säure H_3AsO_3 ist eine dreibasische Säure, deren Salze Arsenite genannt werden; im isolirten Zustande ist sie nicht bekannt. Es existiren ausserdem Salze einer einbasischen Säure, der metarsenigen Säure; dieselbe ist aufzufassen als arsenige Säure, welcher 1 Atom Wasser entzogen ist. $H_3AsO_3 - H_2O = AsO.OH$.

Erkennung: Behufs Erkennung des weissen Arsenik wird ein Körnchen in eine zugeschmolzene, zur Spitze ausgezogene, Röhre geschüttet, ein Kohlensplitter darüber gethan und nun die Kohle erhitzt, sodann schnell das As_2O_3körnchen; C reducirt die verdampfende As_2O_3 und lässt einen schönen Metallspiegel an der kälteren, bauchigen Stelle des Röhrchens entstehen. As_2O_3 ist ohne Geruch flüchtig bei 280°; bei Gegenwart von reducirenden Substanzen (glühender Kohle) entwickelt sich jedoch ein eigenthümlicher, für die Erkennung der Arsenverbindungen charakteristischer Geruch wie Knoblauch. Mit gleichen Theilen Kalium- oder Natriumacetat geglüht, wird ein stinkendes Gas, Kakodyloxyd (Arsendimethyl As_2CH_3) entwickelt. As_2O_3 ist in Wasser schwer löslich, mehr bei Zusatz von Mineralsäure; derartige Lösungen werden durch H_2S gelb gefällt; NH_4HS, auch kohlensaure Alkalien lösen den Niederschlag, HCl löst ihn nicht (Unterschied von Sb); $NAgO_3$ fällt beim Zusatz von NH_4HO (tropfenweis) blassgelbes $AsAg_3O_3$; $SCuO_4$ fällt unter denselben Verhältnissen zeisiggrün; der Niederschlag wird durch NH_4HO im Ueberschuss blau aufgelöst; unter Zusatz von KaHO wird er beim Erwärmen reducirt zu rothem CuO, während As_2O_3 in As_2O_5 übergeht. Eine mit HCl oder H_2SO_4 angesäuerte Lösung wird durch Zn oder Sn reducirt; unter Entwicklung von AsH_3 scheidet sich metallisches Arsen in schwarzbraunen Flocken ab; Kupfer überzieht sich mit einer schwarzgrauen Schicht von As_2Cu_5. As_2O_3 ist leicht löslich in HCl, auch in Weinsäure, und bildet mit weinsaurem Kalium ein in Wasser sehr leicht lösliches Doppelsalz, dem Brechweinstein entsprechend; ätzende und kohlensaure Alkalien lösen ebenfalls As_2O_3; mit Magnesia und alkalischen Erden werden, in Wasser unlösliche, Salze gebildet, die jedoch bei Zusatz von Salmiak in Lösung gebracht werden (Unterschied von As_2O_5). Arsenigsaure Salze, in den Marsh'schen Apparat gebracht, geben die für das Metall beschriebenen Reactionen. Feuchtes $Fe_2H_6O_6$ wird zu unlöslichem $As_2Fe_2O_6$; MgO wird zu unlöslichem $As_2Mg_3O_6$ (bei Abwesenheit von Ammonsalzen); hierauf beruht die Anwendung Beider als Antidot bei Arsenvergiftungen.

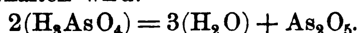
Prüfung: 1 Th. As_2O_3 soll in 20 Th. kaltem, in 10 Th. kochendem Wasser, auch in 10 Th. warmem Ammoniakliquor löslich sein. Die ammoniakalische Lösung darf durch HCl nicht gelb gefällt werden (wohl aber durch H_2S).

Aufbewahrung: Sehr vorsichtig, bei den directen Giften.

Acidum arsenicum As_2O_5.

Arsensäureanhydrid. Arsenpentoxyd.

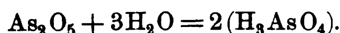
Gewinnung: Weisse, glasige Masse, welche durch Erhitzen der Arsensäure erhalten wird:



$$2(H_3AsO_4) = 3(H_2O) + As_2O_5.$$

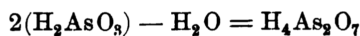
Arsensäure H_3AsO_4.

Gewinnung: Wie bereits oben erwähnt, wird As_2O_3 durch Erwärmen mit NHO_3 in As_2O_5 (unter NO_2entwickelung) übergeführt; die Arsensäure kann durch Eindampfen aus solcher Lösung in tafelförmigen Krystallen erhalten werden.



$$As_2O_5 + 3H_2O = 2(H_3AsO_4).$$

Sie ist eine dreibasische Säure, deren Salze Arseniate genannt werden. Beim Erhitzen auf 180° wird sie unter Austritt von Wasser:



$$2(H_2AsO_3) - H_2O = \underbrace{H_4As_2O_7}$$

in krystallinische Pyroarsensäure verwandelt, welche bei weiterem Erhitzen:



$$H_4As_2O_7 - H_2O = 2(HAsO_3)$$

in Metarsensäure übergeht. Diese geht bei noch höherem Erhitzen in das Anhydrid



$$2(HAsO_3) - H_2O = As_2O_5$$

zurück, welches zuletzt in Arsenigsäureanhydrid und Sauerstoff zerfällt:



$$As_2O_5 = As_2O_3 + O.$$

Eigenschaften: As_2O_5 ist in Wasser löslich, wird schwerer durch H_2S gefällt, als As_2O_3 (aus der mit HCl angesäuerten Lösung erst nach längerer Zeit beim Erwärmen, erst weiss, dann gelb); $NAgO_3$ fällt die Lösung ziegelroth; $SCuO_4$ grün, in NH_4HO Ueberschuss zwar löslich, die Lösung scheidet aber beim Erwärmen kein CuO ab; im Marsh'schen Apparat, mit Zn und SH_2O_4, wird ebenfalls AsH_3 entwickelt; SO_2 reducirt As_2O_5 zu As_2O_3; $Fe_2H_6O_6$ bewirkt einen ebenso unlöslichen Niederschlag, wie bei As_2O_3 erwähnt; Salmiak, Ammon und schwefelsaure Magnesia bewirken einen in NH_4HO und NH_4Cl unlöslichen Niederschlag [$As(NH_4)MgO_4$] welcher zur quantitativen Bestimmung des Arsens dient; eine Probe

dieses Niederschlages in NHO_3 gelöst, mit $NAgO_3$-Lösung vermischt, und mit NH_4HO betupft, lässt braunrothes $AsAg_3O_4$ entstehen (Unterschied von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia). Die Arsensäure wirkt genau so giftig, wie die arsenige Säure; das Anhydrid, auf die Haut gebracht, erzeugt Brandwunden.

Schwefelverbindungen des Arsen.

Arsendisulfid As_2S_2 Realgar. **Arsentrisulfid As_2S_3.** Operment, Rauschgelb.

Gewinnung: Beide kommen natürlich vor, werden aber auch, und zwar ersteres durch Destillation von Arsen- und Schwefelkies, letzteres durch Schmelzen von Schwefel mit Arsenik künstlich dargestellt.

Eigenschaften: Ersteres, natürlich, bildet gelbrothe, durchscheinende Krystalle, künstlich dargestellt, eine rubinrothe, durchscheinende glasige Masse von muschligem Bruch; letzteres, natürlich, geldgelbe, glänzende, durchscheinende blättrige Krystalle, künstlich dargestellt, ein citronengelbes Pulver.

Erkennung: Man erkennt die Schwefelverbindungen des Arsen durch Reduction derselben mit KaCy und CNa_2O_3 in der Otto'schen Kugelröhre, oder in einer ausgezogenen Röhre, unter Anwendung eines Kohlensäurestroms (Fresenius und v. Babo).

Antimon,

zuerst rein dargestellt von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert.

$$\overset{''',\ u.\ v}{Sb} = 122 \text{ (Aequivalentgewicht 24,5).}$$

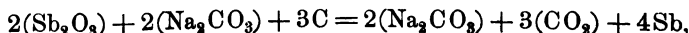
Vorkommen: Meist vererzt im Weiss-, Grau oder Rothspiesglanzerz (mit S und O), aus welchen es gewonnen wird.

Gewinnung: Die Erze werden ausgesaigert; das so erhaltene, gereinigte Schwefelantimon wird entweder mit Kohle, Eisen und schwefelsaurem Natrium geschmolzen (Niederschlagarbeit),



$$Sb_2S_3 + Na_2SO_4 + 2C + 3Fe = Na_2S, 3FeS + 2(CO_2) + 2Sb;$$

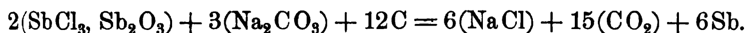
bei welcher Gelegenheit Verunreinigungen als Schwefelmetalle in die Schlacke gehen, oder es wird in Flammenöfen geröstet, (S verbrennt zu SO_2), so in Sb_2O_3 verwandelt und dann mit Kohle und Soda geglüht (Röstarbeit):



$$2(Sb_2O_3) + 2(Na_2CO_3) + 3C = 2(Na_2CO_3) + 3(CO_2) + 4Sb,$$

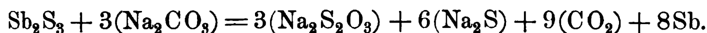
oder endlich nach einem in England in der neuesten Zeit patentirten Verfahren: die fein gemahlenen Erze werden in heisse HCl

eingetragen, $SbCl_3$ wird abdestillirt, durch Zn oder Fe reducirt, das reducirte Metall in Tiegeln unter einer Kohlendecke zusammengeschmolzen. Arsenfreies Antimon erhält man durch Zusammenschmelzen des rohen Metalls mit Salpeter ($AsKa_3O_3$ wird gebildet und wird mit Wasser ausgezogen, Sb_2O_3 bleibt zurück und wird durch Glühen mit Soda und Kohle reducirt) oder durch Schmelzen mit Salpeter und Soda zusammen ($SbNa_3O_4$ wird gebildet und durch Glühen mit Kohle reducirt) oder endlich durch Glühen des Algarothpulvers mit Soda und Kohle:



$$2(SbCl_3, Sb_2O_3) + 3(Na_2CO_3) + 12C = 6(NaCl) + 15(CO_2) + 6Sb.$$

Ein für die pharmaceutische Verwendung genügend reines Antimon erhält man durch Schmelzen des schwarzen Schwefelantimon mit Soda:



$$Sb_2S_3 + 3(Na_2CO_3) = 3(Na_2S_2O_3) + 6(Na_2S) + 9(CO_2) + 8Sb.$$

Die fremden Metalle werden vom Schwefelalkalimetall gelöst und gehen mit in die Schlacke, welche durch Abhämmern vom Regulus zu trennen ist.

Eigenschaften: Unreines Metall bildet grosse, reines kleine Rhomboeder; je feinkörniger der Bruch, desto reiner das Metall; silberweiss, mit bläulichem Schimmer, spröde, schmilzt bei 450°, verbrennt, höher erhitzt, unter grosser Lichtentwickelung zu Sb_2O_3 (geruchlos); unlöslich in H_2O, HCl und SH_2O_4 (in der Kälte); NHO_3 oxydirt es, löst es aber nicht; Königswasser löst es leicht und vollständig zu $SbCl_5$; spec. Gew. 6,7. Antimonlösung wird durch Wasser zersetzt (Abscheidung von bas. Chlorantimon, Algarothpulver), Weinsäure verhindert die Fällung, hebt sie resp. wieder auf (Unterschied von Bi); Lösungen werden durch H_2S orangeroth gefällt; der Niederschlag ist fast unlöslich in Ammoncarbonat, leicht löslich in heisser HCl (Unterschied von As). In Säuren unlösliche Sbverbindungen werden durch Digestion mit gelbem NH_4HS in Lösung gebracht, aus welcher HCl orangerothes Sb_2S_3 niederschlägt. Metalle, welche bei Gegenwart von Säuren, Wasser zersetzen, bedingen bei Gegenwart von Antimonlösung die Bildung von SbH_3, welches, durch viele Eigenthümlichkeiten gekennzeichnet, die Erkennung des Antimons sehr leicht macht. Die Entwickelung des SbH_3 geschieht im Marsh-schen Apparat. Wird der horizontale Theil der, zur Spitze ausgezogenen Röhre des Apparates, durch welche das Gas entweicht, erhitzt, so lagert sich metallisches Antimon in Form eines Spiegels unmittelbar auf der erhitzten Stelle ab; treibt man später H_2S über diesen Spiegel durch die Röhren, so verwandeln sich dieselben in orangerothe Flecke; hält man seitlich in das brennende Gas ein kalten Porcellanscherben, so wird das Gas zersetzt und metallisches Antimon als tiefsammtschwarzer Fleck auf demselben

abgeschieden, der Fleck ist unlöslich in ClNaO, löslich in HCl; mit NH_4HS befeuchtet und eingetrocknet, bleibt orangefarbenes Sb_2O_5 zurück.

Prüfung auf As: auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, darf kein Knoblauchgeruch entwickelt werden; eine Probe wird in Königswasser gelöst, eingedampft, der Rückstand mit HCl aufgenommen und in den Marsch'schen Apparat gebracht; man lässt das Gas durch verdünnte Silberlösung streichen — SbH_3 wird vollständig zersetzt und als $SbAg_3$ niedergeschlagen, wogegen As, wenn es zugegen war, als As_2O_3 in der Flüssigkeit gelöst bleibt; man filtrirt vom $SbAg_3$ ab, fällt Ag vorsichtig mit verdünnter HCl aus und kann dem Filtrate As durch H_2S ausfüllen.

Prüfung auf Fe, Cu, Pb: man schmilzt eine Probe mit $KaNO_3$, zieht die Schmelze mit Wasser aus, und löst den Rückstand in heisser HNO_3; ein Theil dieser Lösung darf durch Rhodankalium nicht roth, ein anderer Theil durch NH_4HO nicht blau gefärbt erscheinen, ein dritter Theil durch H_2SO_4 nicht weiss gefällt werden.

Antimonwasserstoff SbH_3.

Farbloses Gas, welches entsteht, wenn Wasserstoff in statu nascendi mit Antimonlösungen in Berührung tritt, angezündet zu Antimonoxyd verbrennt, in glühender Röhre in seine Bestandtheile zerfällt (Antimonspiegel absetzt) und aus Silberlösung schwarzes $SbAg_3$ völlig ausfällt (Unterschied von AsH_3). Beim Abkühlen der SbH_3flamme mittels einer Porcellanplatte setzt sich das Metall auf der Platte ab, während der Wasserstoff allein verbrennt.

Haloidverbindungen des Antimon.

Stibium trichloratum $SbCl_3$.

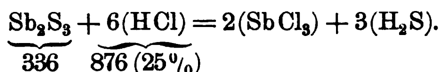
Antimonchlorür, Antimontrichlorid.

Gewinnung: Bei der trockenen Destillation von Sb_2S_3 mit $HgCl_2$ wird das Chlorür als eine wasserleere, farblose, krystallinische, bei 72° schmelzende, bei 216° siedende Masse erhalten. Spec. Gew. des Dampfes 8,1 (Luft = 1). Löslich in Eisessig, Benzol, Aether, Alkohol, nicht in Chloroform und Petroleumäther.

Liquor Stibii chlorati.

(Spiessglanzbutter) wird erhalten durch Lösen von Sb_2S_3 in (4) HCl, Filtriren durch Asbest, und Destilliren des Filtrates, bis ein Tropfen desselben anfängt, Wasser zu trüben, also $SbCl_3$ mit

übergeht; nach dem Erkalten wird der Destillationsrückstand (das Destillat besteht überwiegend aus HCl und H_2O) mit soviel verdünnter HCl vermischt, dass das spec. Gew. 1,34—1,36 beträgt (= 33,3 % $SbCl_3$).



$$\underbrace{Sb_2S_3}_{336} + \underbrace{6(HCl)}_{876\,(25\%)} = 2(SbCl_3) + 3(H_2S).$$

In der Praxis ist mehr Säure anzuwenden, als berechnet, weil sie durch Chlorabgabe allmälig dünner wird, auch theilweise mit verdampft.

Eigenschaften: Klare, goldgelbe, syrupdicke Flüssigkeit, welche mit Alkohol und Glycerin klar mischbar, mässig erhitzt, völlig flüchtig sein muss; mit 4—6 Theilen Wasser vermischt, muss ein voluminöser Krystallbrei von Oxychlorid (SbOCl), bei Zusatz von mehr Wasser ein weisser Niederschlag (Algarothpulver, 2[SbOCl] + Sb_2O_3) entstehen, welche in Weinsäure löslich sind.



$$4(SbCl_3) + 5(H_2O) = 2(SbOCl) + Sb_2O_3 + 10(HCl).$$

Prüfung auf Pb: mit 5 Theilen Wasser vermischt, darf das mit Weinsäure angesäuerte Filtrat weder durch SNa_2O_4 gefällt,
„ auf Cu: noch durch NH_4HO gebläut werden.

Aufbewahrung: Vorsichtig in Glasstöpselflaschen.

Obsoletes Präparat, nur technisch wichtig.

Antimonchlorid $SbCl_5$

Antimonpentachlorid.

Bildet sich beim Verbrennen von Antimonmetall in einer Chloratmosphäre. Man erhält es durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Antimonchlorür. Hellgelbe, rauchende, bei 0° krystallisirende Flüssigkeit.

Antimonbromür SbB_3 und Antimonjodür SbJ_3.

Sauerstoffverbindungen des Antimon.

Antimonoxyd. Antimontrioxyd Sb_2O_3.

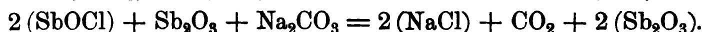
Stibium oxydatum.

Antimonigsäureanhydrid.

Gewinnung: Antimonchlorürlösung wird durch Wasser zersetzt, und Chlor durch Soda entfernt:



$$4\,(SbCl_3) + 5\,(H_2O) = 2\,(SbOCl) + Sb_2O_3 + 10\,(HCl).$$



$$2\,(SbOCl) + Sb_2O_3 + Na_2CO_3 = 2\,(NaCl) + CO_2 + 2\,(Sb_2O_3).$$

Der Niederschlag wird gut abgewaschen. (Natürlich vorkommend als Weissspiessglanzerz, prismatisch oder octaedrisch).

Eigenschaften: Weissgelbliches Pulver, welches feuchtes Curcumapapier bräunt, unlöslich in H_2O und in HNO_3, leicht löslich in HCl ist; bei Abschluss der Luft ist es flüchtig und sublimirt in prismatischen Krystallen; eine Lösung in KaHO wird durch $NAgO_3$ tiefschwarz gefällt (Silberoxydul), der Niederschlag ist in NH_4HO nicht löslich.

Prüfung auf As: beim Erhitzen mit Kohle darf Knoblauchgeruch nicht entwickelt werden;

„ auf Pb: man kocht mit KaHO-Lösung; Filtrat darf durch H_2S nicht schwarz gefällt werden;

„ auf Oxychlorid: mit Sodalösung digerirt, darf das mit NHO_3 neutralisirte Filtrat durch $NAgO_3$ nicht getrübt werden.

Antimonsäureanhydrid. Antimonpentoxyd Sb_2O_5.

Man erhält die Antimonsäure entweder durch Erhitzen der Pyroantimonsäure $H_4Sb_2O_7 - 2\,(H_2O) = Sb_2O_5$, oder durch Erhitzen des Antimon mit überschüssiger conc. NHO_3, und Eindampfen bis zur Entfernung sämmtlicher N_2O_5. — Die Antimonsäure ist ein gelbliches, in Wasser und verdünnten Säuren sehr schwer lösliches Pulver, welches beim Erhitzen, unter Abgabe von Sauerstoff in Antimonylantimoniat übergeht:



$$2\,(Sb_2O_5) = 2\,(SbO\,.\,SbO_3) + 2\,O.$$

Die diesem Anhydrid entsprechende

Antimonsäure H_3SbO_4

wird erhalten durch Einträufeln von Sb_2Cl_5 in kaltes Wasser und Trocknen des auf Glasplatten gestrichenen gelatinösen Niederschlages über Schwefelsäure. Sie geht beim Erhitzen auf 100° über in

Pyroantimonsäure $H_4Sb_2O_7$



$$2\,(H_3SbO_4) - H_2O = H_4Sb_2O_7,$$

welche bei weiterem Erhitzen auf 200° in

Metaantimonsäure $HSbO_3$

übergeht.



$$H_4Sb_2O_7 - H_2O = 2\,(HSbO_3).$$

Die Metaantimonsäure war früher unter dem Namen Acidum Stibicum officinell. Man erhält sie durch Erhitzen von 1 Th. Antimon mit 6 Th. HNO_3 unter Zusatz von HCl, Abdampfen, Auswaschen des Rückstandes und Trocknen. Sie ist eine einbasische Säure, deren Salze Antimoniate genannt werden.

Antimonige Säure SbO . OH

wird in Lösung erhalten beim Zerlegen des Trichlorides durch kalte Sodalösung. Sie wirkt einbasisch, bildet mit den Alkalien Salze, verhält sich aber Säuren gegenüber als eine Base. ($SO_4[SbO]_2$) Antimonylsulfat. Ihre Constitution wird klar, wenn man sich von dem hypothetischen Hydrat des Antimonigsäureanhydrids ein Atom Wasser entfernt denkt:



$$H_3SbO_3 - H_2O = SbO . OH.$$

Man bezeichnet sie daher, der betr. Arsenverbindung entsprechend, auch als metantimonige Säure.

Stibium sulfuratum nigrum Sb_2S_3.

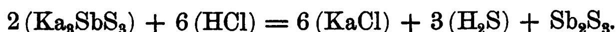
Antimonsulfür, Antimontrisulfid.

Gewinnung: Grauspiessglanzerz, von strahlig krystallinischem Bruch, wird durch Aussaigern von der begleitenden Gangart getrennt und kommt als Antimonium in den Handel. (Ungarn, England, Borneo). Man befreit es von Arsen durch Schmelzen mit Schwefelleber oder durch Digestion mit verdünnter Ammonlösung, vom Eisen durch achttägiges Maceriren mit verdünnter Schwefelsäure.

Eigenschaften: Schwere, schwarzgraue, abfärbende, auf dem Bruche strahlig krystallinische Massen, oder ein fein lävigirtes Pulver, welches in Wasser und Weinsäurelösung unlöslich ist, durch HCl (unter Entwicklung von H_2S) zu $SbCl_3$ gelöst, durch NHO_3 zu Sb_2O_3 (und SH_2O_4) oxydirt wird, löslich ist in NH_4HS und Schwefelkaliumlösungen, aus denen es durch Säure wieder ausgeschieden wird. Spec. Gew. 4,6.



$$Sb_2S_3 + 3(Ka_2S) = 2(Ka_3SbS_3) \text{ (Kaliumsulfantimonit).}$$



$$2(Ka_3SbS_3) + 6(HCl) = 6(KaCl) + 3(H_2S) + Sb_2S_3.$$

Der Schwefelspiessglanz ist schmelz- und destillirbar (bei Abschluss der Luft); an der Luft erhitzt, verbrennt S zu SO_2, während gleichzeitig $SbO . SbO_3$ entsteht.

Vitrum Antimonii ist der Glührückstand, welcher bleibt, wenn die Erhitzung des Sb_2S_3 so geleitet wird, dass nur ein Theil

desselben zur Oxydation gelangt, während der andere Theil unzersetzt schmilzt.

Prüfung auf allgemeine Verunreinigungen: Sb_2S_3 muss in 10 Theilen kochender HCl fast vollständig löslich sein. Rückstand darf höchstens 0,5 g betragen;

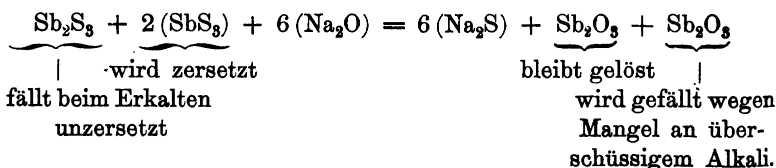
" auf Metalle Fe, Cu, Pb: man oxydire eine Probe mit NHO_3, dampfe zur Trockene ein, befeuchte mit Wasser und wiederhole die Eindampfung in dieser Weise, bis sämmtliche NHO_3 verjagt ist. Der Rückstand muss in verdünnter NHO_3 völlig unlöslich sein, nur Fe, Cu, Pb lösen sich, wenn vorhanden. Man prüfe auf Fe mit Blutlaugensalz, desgl. auf Cu, mit SH_2O_4 auf Pb;

" auf As nach Biltz: 1,5 g werden mit 6 g trockenem Natronsalpeter lege artis verpufft. Die Schmelze wird mit 15 cc H_2O ausgekocht, das Filtrat (enthaltend metaantimonsaures Natrium und event. arsensaures Natrium) mit NHO_3 angesäuert und bis zur völligen Zersetzung vorhandenen salpetrigsauren Natriums gekocht, mit 10 Tropfen $AgNO_3$ lösung (1 : 20) versetzt und filtrirt. Man lässt nun vorsichtig einige Tropfen NH_4HO lösung auf das Filtrat fliessen und beobachtet, ob an der Berührungsstelle eine farbige Reaction eintritt. Bei Anwesenheit sehr geringer Mengen Arsens wird hier eine weissliche Trübung stattfinden; bei Anwesenheit von mehr als $^1/_{10}\%$ Arsen, erscheinen grössere Mengen des ausgeschiedenen Ag_3AsO_4 gelblich bis roth. Eine weissliche Färbung ist gestattet.

Stibium sulfuratum rubeum Sb_2S_3, Sb_2O_3..

Mineralkermes.

Gewinnung: Beim Kochen mit Alkalien und deren Carbonaten mit Sb_2S_3 entsteht Sb_2O_3 und Schwefelmetall, welches letztere wieder neue Mengen Sb_2S_3 löst und Metallsulfantimonit bildet; es wird aber von der siedenden Mischung mehr Sb_2S_3 gelöst, als dasselbe nach dem Erkalten gelöst zu halten vermag und dieses Mehr fällt beim Erkalten wieder aus, gleichzeitig mit einer unbestimmten Menge Sb_2O_3, die in dem Maasse fällt, als sie durch den Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand unlöslicher wird:



(Ein reiner, oxydfreier Kermes wird erhalten durch Fällung einer weinsauren Antimonoxydlösung durch H_2S, Auswaschen und Trocknen, auch durch Fällen einer alkalischen Lösung von Sb_2S_3 mittels HCl.)

Eigenschaften: Feines rothbraunes Pulver, in welchem mit dem Mikroskope deutliche Antimonoxydkrystalle wahrnehmbar sind; letztere sind in Weinsäurelösung löslich und mit dieser zu entfernen. Durch directes Sonnenlicht wird der Kermes zersetzt.

Aufbewahrung: Vor Licht geschützt in gutverschlossenen Gefässen.

Ganz obsoletes Präparat.

Hepar Antimonii.

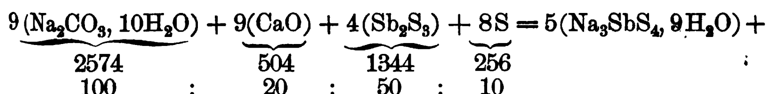
Spiessglanzleber.

Man erhält dieses Präparat durch Zusammenschmelzen von (1) CKa_2O_3 und (2) Sb_2S_3 oder durch Verpuffen von $NNaO_3$ und Sb_2S_3 und Pulvern des Rückstandes. Obsolet.

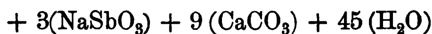
Stibium sulfuratum aurantiacum Sb_2S_5.

Antimonsulfid. Antimonpentasulfid. Goldschwefel.

Gewinnung: Die Bereitung des Goldschwefels zerfällt in zwei Operationen, in die Darstellung des Schlippe'schen Salzes (Natriumsulfantimoniat) und in die Fällung des Goldschwefels aus demselben. Das Schlippe'sche Salz wird erhalten nach Mitscherlich durch Kochen von S, Sb_2S_3 und (aus CaHO und Na_2CO_3) frisch bereiteter NaHO-Lösung unter fortwährendem Ersatz des verdunstenden Wassers, Filtriren und Krystallisirenlassen:



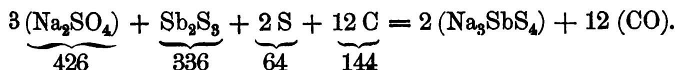
$$\underbrace{9(Na_2CO_3, 10H_2O)}_{\substack{2574\\100}} + \underbrace{9(CaO)}_{\substack{504\\20}} + \underbrace{4(Sb_2S_3)}_{\substack{1344\\50}} + \underbrace{8S}_{\substack{256\\10}} = 5(Na_3SbS_4, 9H_2O) +$$



$$+ \underbrace{3(NaSbO_3)}_{\text{Unlösliches Natrium-metantimoniat.}} + 9(CaCO_3) + 45(H_2O)$$

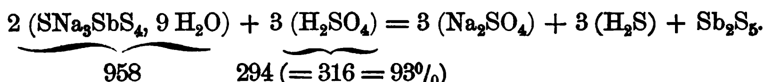
Hager empfiehlt folgende Verhältnisse: 26(CaO), 75(CNa_2O_3), 36(Sb_2S_3) und 9(S). Auch werden folgende Verhältnisse empfohlen: 1 S, 2(CaO), 3(Sb_2S_3) und 9(CNa_2O_3).

Nach Schlippe werden (8) SNa_2O_4, (4) Sb_2S_3, (2) C und (1) S geschmolzen und ausgekocht; die filtrirte Lauge wird zur Krystallisation gebracht:



$$\underbrace{3(Na_2SO_4)}_{426} + \underbrace{Sb_2S_3}_{336} + \underbrace{2S}_{64} + \underbrace{12C}_{144} = 2(Na_3SbS_4) + 12(CO).$$

Das Schlippe'sche Salz bildet vierseitige Pyramiden, ist schwach gelblich, unlöslich in Weingeist und Aether, leicht zerfliesslich in Wasser; die wässrige Lösung reagirt alkalisch und scheidet bei längerem Stehen Kermes ab; durch Säuren wird sie zersetzt; hierauf beruht die Abscheidung des Goldschwefels:



$$2\,(SNa_3SbS_4,\,9\,H_2O) + 3\,(H_2SO_4) = 3\,(Na_2SO_4) + 3\,(H_2S) + Sb_2S_5.$$

958 294 (= 316 = 93%)

Der Niederschlag wird gut ausgewaschen, zur Entfernung letzter Spuren von Säure mit verdünnter Sodalösung digerirt, nochmals gut ausgewaschen, ausgepresst und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Bei der Fällung müssen alle Lösungen sehr verdünnt sein, alle Flüssigkeiten kalt; der Niederschlag ist von dem Ueberstehenden sofort zu trennen, vorzüglich auszuwaschen und auf mehrere Spitzbeutel oder Leinewandcolatorien mit übergelegtem Fliesspapier zu bringen; beim Fällen ist ein kleiner Säureüberschuss zur Erlangung einer schönen Farbe dienlich.

Eigenschaften: Feines, orangefarbenes, geruchloses Pulver, welches in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, löslich in NH_4HO, freien und Schwefelalkalilösungen ist; in HCl ist es löslich zu $SbCl_3$ unter Abscheidung von Schwefel; für sich in enger Röhre erhitzt, sublimirt Schwefel unter Hinterlassung von Sb_2S_3; beim Glühen an der Luft geht es über in Sb_2O_4; unter Einfluss von Licht und feuchter Luft wird es zersetzt (unter Bildung von Sb_2O_3). 2 Atome S sind sehr locker gebunden und können durch kochenden Schwefelkohlenstoff der Verbindung entzogen werden.

Prüfung auf allgemeine Verunreinigungen: mit Wasser geschüttelt, darf das Filtrat beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlassen;

„ auf freie Säure: mit Weingeist geschüttelt, darf das Filtrat nicht sauer reagiren;

„ auf Sb_2O_3, Sb_2S_3 und S: der Goldschwefel muss in 200 Th. Ammoniakflüssigkeit beim Erwärmen löslich sein;

„ auf Fe: auch in NH_4HS muss der Goldschwefel beim Erwärmen vollständig löslich sein;

„ auf As: wird aus der NH_4HS lösung Sb_2S_5 mittels HCl wieder ausgefällt, abfiltrirt und noch feucht mit Ammonkarbonat behandelt, so darf das Filtrat weder nach dem Ansäuern mit HCl, noch auf Zusatz von H_2S gelbes Schwefelarsen ausscheiden.

Aufbewahrung: Vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gläsern.

Calcaria sulfurato stibiata.

Schwefelspiessglanzkalk.

Kann gewonnen werden durch Glühen von 3 Th. Sb_2S_3, 4 Th. S und 16 Th. CaO oder durch Eintrocknen einer Mischung von 15 Th CaO, 5 Th. Sb_2S_5 und 30 Th. Wasser. Obsolet.

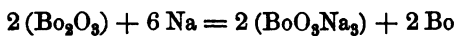
Bor,

zuerst rein dargestellt 1807 von Davy, 1808 von Gay-Lussac und Thénard.

$$\overset{'''}{Bo} = 11 \text{ (Aequivalentgewicht 3,36).}$$

Vorkommen: Nirgends frei in der Natur. In Form von Borsäure in den Dämpfen der Lagunen und vulcanischen Ausdünstungen; im Tinkal oder Borax in Ostindien und Thibet, im Boracit (basisch borsaures Magnesium), Stassfurtit (borsaures Magnesium mit Chlormagnesium), Datolith (Calciumborat und Silikat), im Turmalin, im Boronatrocalcit und vielen anderen Mineralien.

Gewinnung: Man erhält Bor entweder durch Schmelzen des Borsäureanhydrides mit Natrium unter einer Decke von NaCl, und Auslaugen der Schmelze mit Wasser (Bor bleibt zurück)



$$2\,(Bo_2O_3) + 6\,Na = 2\,(BoO_3Na_3) + \underbrace{2\,Bo}$$

oder durch Schmelzen von Borsäureanhydrid mit Aluminium und Behandlung der Schmelze mit Aetznatronlösung und kochender Salzsäure nach einander (Bor bleibt zurück)



$$Bo_2O_3 + 2\,Al = Al_2O_3 + 2\,Bo.$$

Eigenschaften: Das Bor kommt in zwei allotropischen Zuständen vor. Bor, welches nach der zuerst angegebenen Darstellungsweise gewonnen wird, ist kohleähnlich, nach der zweiten Methode diamantähnlich, krystallisirt, völlig durchsichtig, aber schön gefärbt von beigemengten Substanzen. Das amorphe Bor verbrennt bei Zutritt der Luft mit glänzender Flamme zu Borsäureanhydrid, schmelzbar ist es nicht. Es wird von starken Mineralsäuren und schmelzenden NaHO zu Borsäure oxydirt. Das krystallisirte Bor besitzt mit dem Diamanten gleiche Härte; spec. Gew. 2,68.

Acidum boricum H_3BoO_3.

Borsäure.

Gewinnung: Natürlich, krystallisirt als Sassolin, auf den liparischen Inseln. Rohe Borsäure wird durch Verdichtung der, den

Lagunen Toskanas entweichenden, borsäurehaltigen Wasserdämpfen und Eindampfen der concentrirten Lösungen erhalten. Reine Borsäure wird erhalten durch Zersetzung einer Boraxlösung durch Salpetersäure und Umkrystallisiren der beim Eindampfen ausscheidenden Säure:



$$Na_2Bo_4O_7 + 2\,(HNO)_3 + 5\,(H_2O) = 2\,(NaNO_3) + 4\,(H_3BO_3).$$

Eigenschaften: Weisse, schuppige, wallrathähnliche Krystalle, welche bitter schmecken, in 26 Theilen kaltem, in 3 Theilen heissem Wasser, auch in 6 Theilen Alkohol löslich, und in diesen Lösungen flüchtig sind; die wässrige Lösung bräunt Curcumapapier; die weingeistige Lösung verbrennt, entzündet, mit intensiv grüner Flamme. Die Borsäure ist dreibasisch; ihre Salze heissen Borate. Erhitzt, bläht sich die Borsäure auf, verliert Wasser und geht über in die einbasische Metaborsäure HBO_2



$$H_3BO_3 - H_2O = HBO_2;$$

bei weiterem Erhitzen entsteht zweibasische Pyroborsäure $H_2B_4O_7$, welche beim Erhitzen bis zur Rothgluth in das beim Erkalten glasig erscheinende Borsäureanhydrid Bo_2O_3 übergeht.

Prüfung auf SH_2O_4: die wässrige Lösung darf durch $BaCl_2$,
" auf HCl: auch durch $NAgO_3$
" auf Fe: und durch CyKaS nicht verändert werden.

Kiesel,

zuerst rein dargestellt 1823 von Berzelius.

$\overset{''''}{Si} = 28$ (Aequivalentgewicht 7).

Vorkommen: Verbindungen des Kiesels sind sehr verbreitet in der Natur; fast alle Gesteinarten enthalten dieselben.

Gewinnung: Amorph durch Glühen von Fluorkieselkalium ($SiFl_6Ka_2$) mit Kalium und Ausziehen der Schmelze mit Wasser; krystallinisch durch Schmelzen des $SiFl_6Ka_2$ mit Na und Zn und Ausziehen der Schmelze mit NHO_3; auch durch Ueberleiten von $SiCl_4$ über schmelzendes Al; $AlCl_4$ entweicht und Si bleibt krystallisirt zurück.

Eigenschaften: Amorphes Silicium ist kohleähnlich und verbrennt, an der Luft erhitzt, zu SiO_2; krystallisirtes Silicium bildet schwarze, glänzende Octaeder, welche in der Weissglühhitze schmelzen, aber unverbrennlich sind; beide Modificationen sind unlöslich in Säuren, mit Ausnahme von FlH, löslich in Aetzalkalien.

Siliciumwasserstoff SiH_4.

Durch Zersetzung von Magnesium-Silicium mittels HCl (nicht rein).

Siliciumfluorid $SiFl_4$.

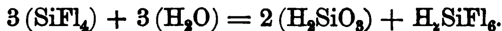
Durch Erhitzen von SiO_2, $CaFl_2$ und H_2SO_4. Beide sind farblose Gase.

Kieselfluorwasserstoff H_2SiFl_6.

Man erhält die Auflösung dieses Gases durch Destillation von Flussspath ($CaFl_2$) mit Quarzsand (SiO_2) und conc. Schwefelsäure und Auffangen des Productes in Wasser, welches über Quecksilber steht, in welches das Gasleitungsrohr mündet:



$$2\,(CaFl_2) + SiO_2 + 2\,(H_2SO_4) = 2\,(CaSO_4) + 2\,(SiFl_4),$$



$$3\,(SiFl_4) + 3\,(H_2O) = 2\,(H_2SiO_3) + H_2SiFl_6.$$

Es scheidet sich H_2SiO_3 gallertartig aus; das Filtrat wird durch Eindampfen concentrirt. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist zweibasisch; ihre Salze heissen Silikofluoride. Sie dient als Reagens auf Kalium und Baryum und zur Abscheidung derselben aus ihren Salzen.

Kieselsäureanhydrid SiO_2.

Vorkommen: Krystallisirt, rein, im Bergkrystall, minder rein im Quarz (Sand), gefärbt im Amethyst und im Topas; amorph, rein, im Opal, gefärbt und minder rein im Chalcedon, Jaspis, Achat, in fast allen Halbedelsteinen, ferner im Feuerstein, im Hornstein, im Kieselgur (Infusorienerde). Künstlich durch Glühen der gefällten gallerteartigen Kieselsäure als weisses, in Alkalilaugen lösliches Pulver.

Kieselsäure $Si(OH)_4$.

Orthokieselsäure.

Vorkommen: Die Kieselsäure ist ein integrirender Bestandtheil unserer Ackerkrume, welcher sie durch Verwittern der Feldspathgesteine (Orthoklas etc.) zugeführt wird, aus dem Erdboden in die Pflanzen übergeht und von diesen vom thierischen Organismus aufgenommen wird. Die Kieselsäure ist es, welche den Halm steift und eigentlich das Scelett der Pflanze bildet; sie ist in unsern Haaren, Nägeln, Zähnen enthalten, in den Federn, der Wolle den Panzern der Thiere; sie bildet die eigentliche Versteinerungsmaterie.

Die Orthokieselsäure ist nur in ihren Salzen bekannt; dieselben heissen Silikate. Die aus Alkalisilikaten mittels HCl abgeschiedene gallertartige, durch Auswaschen und Trocknen gereinigte Kieselsäure ist zweibasisch und wird als Metakieselsäure H_2SiO_3 bezeichnet.



$$Si(OH)_4 - H_2O = H_2SiO_3.$$

Durch Zusammenlagerung mehrerer Moleküle $Si(OH)_4$ unter gleichzeitigem Austritt von Wassermolekülen entstehen anhydrische Säuren, welche in vielen natürlich vorkommenden Silikaten angenommen werden müssen.

Eigenschaften: SiO_2 ist unlöslich in Säuren, ausser FlH, schmilzt nur im Knallgasgebläse und ist unverbrennbar; kieselsaure Salze werden zerlegt und die Säure wird gelöst beim Schmelzen oder Kochen mit Alkalien; Säuren fällen sie wieder, auch NH_4Cl; nach dem Eintrocknen und Erhitzen wird sie unlöslich; mit überschüssigem Alkali geschmolzen wird sie löslich in Wasser (Wasserglas); beim wiederholten Eindampfen mit Flusssäure verflüchtigt sie sich vollständig. Kieselsaure Salze vor dem Löthrohr in der Phosphorsalzgrube erhitzt, erzeugen flockige Ausscheidungen (Kieselsäureskelett).

Kohlenstoff.

$\overset{''''}{C} = 12$ (Aequivalentgewicht 3).

Vorkommen: Der Kohlenstoff kommt in drei Modificationen vor:

1. Als Diamant, klar und gefärbt, regulär krystallisirt mit gekrümmten Flächen, meist im Sande (Ural, Borneo, Brasilien, Ostindien, Australien), bisweilen eingesprengt (Capland). Der Diamant ist der härteste aller Körper, kann nur in seinem eigenen Pulver geschliffen werden, verbrennt unter Anwendung der höchsten Hitzegrade zu Kohlensäure und hinterlässt hierbei Spuren von Asche, ist, bei Abschluss der Luft, unschmelzbar und unlöslich in Säuren. Spec. Gew. 3,5.

2. Als Graphit (Wasserblei, Plumbago), derb (Sibirien, Passau, Mirbach, Ips) und krystallinisch (Hochofengraphit, aus Eisen). Der Graphit ist ebensowenig löslich, als der Diamant, ebenfalls schwer verbrennlich, unschmelzbar bei Abschluss der Luft, leitet aber Electricität, welche der Diamant nicht leitet. (Verwendung zu Schmelztiegeln und Bleistiften). Spec. Gew. 1,84—2,25.

3. Als Kohle, mit bestimmt ausgesprochener organischer Structur, entstanden durch Verbrennen (resp. Entmischung) orga-

nischer Körper bei mangelndem Zutritt der Luft (in Meilern) (Carbo vegetabilis), in Retorten (Carbo animalis, Ebur ustum), als Braunkohle, Steinkohle, Anthracit. Vegetabilische und animalische, überhaupt lockere, poröse Kohle, besitzt ein sehr bedeutendes Absorbtionsvermögen für Gase, Farbstoffe, riechende und faulende Substanzen, Metalloxyde, Bitterstoffe und Alkaloide, bewirkt durch Flächenanziehung, von welcher Eigenschaft sowohl in der Medicin (als Desinficiens bei übelriechenden Wunden, Aborten etc.), als wie auch in der pharmaceutischen Technik ausgiebiger Gebrauch gemacht wird (Reinigung des Wassers, Ermittelung von Alkaloiden nach Lebourdais, Entfärbung chemischer Präparate). Kohle, welche im Gebrauche unwirksam geworden ist, ist durch Ausglühen, resp. Ausziehen mit lösenden Substanzen, wieder wirksam zu machen.

Carbo vegetabilis.

Die officinelle Kohle soll aus leichten Holzarten bereitet werden, aschefrei sein, ein schwarzes, trocknes, geruchloses Pulver darstellen, welches in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird.

Carbo animalis.

Ebur ustum. Spodium. Knochenkohle.

Wird nach Verkohlen der entfetteten Knochen in eisernen Retorten erhalten (Nebenprodukt Ol. animale foetid.) und durch Digestion mit Salzsäure und nochmaliges Glühen gereinigt. Die rohe Knochenkohle enthält nur ca. 10 % C; 80—84 % sind Calciumphosphat, der Rest Carbonat. Findet überwiegend in der Zuckerfabrikation Verwendung.

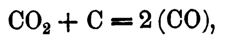
Kohlenoxyd, Kohlenstoffmonoxyd $\overset{''}{C}O$.

Carbonyl.

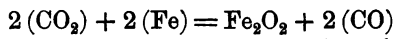
Vorkommen: Das Carbonyl ist eine ungesättigte Atomgruppe mit zwei freien Verwandtschaftseinheiten. Es bildet sich überall, wo organische Körper bei beschränktem Luftzutritt verbrennen (in Oefen bei frühzeitig verschlossener Klappe), sowie bei der Reduction schwer reducirbarer Metalle, und ist häufig im Leuchtgas mit enthalten.

Gewinnung: Entweder durch Leiten von Kohlensäure über glühende Kohlen:

$$CO_2 + C = 2\,(CO),$$

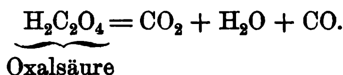


oder über glühendes Eisen:



$$2\,(CO_2) + 2\,(Fe) = Fe_2O_2 + \underbrace{2\,(CO)}$$

durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen; durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure (gleichzeitig entwickelte Kohlensäure ist durch Natronlauge zu absorbiren, durch die das Gas geleitet wird):



$$\underbrace{H_2C_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} = CO_2 + H_2O + CO.$$

Eigenschaften: Farb- und geruchloses, permanentes, mit bläulicher Flamme zu CO_2 verbrennliches, giftiges Gas. (Erstickungstod durch Sauerstoffentziehung.) Spec. Gew. 0,97 (Luft = 1). Es vereinigt sich mit Chlor im direkten Sonnenlicht zu Carbonylchlorür (Phosgengas), $COCl_2$.

Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid CO_2.

Carbonyloxyd.

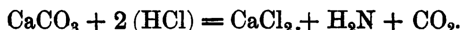


$$O = C = O.$$

Vorkommen: Das Kohlensäureanhydrid ist ein Gemengtheil der atmosphärischen Luft, welche es in variablen Mengen (durchschnittlich 0,04 Vol. %) enthält (abhängig von dem Verhältnisse der Thiere, welche es ausathmen zu dem der Pflanzen, welche es einathmen, unter Einfluss von Dichtigkeit und Bewegung der Luft); es ist ferner enthalten in Quellwässern, welche theilweise dieses Gehaltes wegen als Arzneiwässer in Anwendung kommen.

Es findet sich in grossen Mengen in gewissen Steinhöhlen (der Hundsgrotte bei Neapel), in Gährungsräumen, Kellern und unbenutzten unterirdischen Gängen. Es entsteht endlich bei der vollkommenen Verbrennung organischer Substanzen, sowie bei der Reduction leicht reducirbarer Metalle.

Gewinnung: Man zersetzt kohlensaure Salze durch Mineralsäuren:



$$CaCO_3 + 2\,(HCl) = CaCl_2 + H_2N + CO_2.$$

Bei der Bereitung künstlicher kohlensaurer Mineral- und Luxuswässer wird das gewaschene und gereinigte Kohlensäuregas unter einem Drucke von 6—8 Atmosphären den vorbereiteten Lösungen resp. reinem Wasser imprägnirt.

Eigenschaften: Nur das Anhydrid ist in isolirter Form bekannt. Die eigentliche Kohlensäure, im Sinne der heutigen Anschauungsweise, $CO(HO)_2$, oder das Hydrat, ist nur in ihren Salzen anzunehmen. Das Anhydrid ist ein farb- und geruchloses, sauer schmeckendes, nicht brennbares, giftiges Gas, vom spec. Gew. 1,52

(Luft = 1), welches durch Druck und Kälte zur Flüssigkeit zu comprimiren ist, die beim Verdampfen (bei — 78°) zu einer schneeähnlichen Masse erstarrt, welche, mit Aether vermischt, zur Hervorrufung der niedrigsten Temperaturen (bis — 99°) benutzt werden kann, und auf die Haut gebracht, höchst schmerzhafte und gefährliche Brandwunden entstehen lässt. Wasser löst Kohlensäure und zwar desto mehr, je niedriger die Temperatur und je höher der Druck ist. Der Kohlensäuregehalt in Wässern ist zu ermitteln (nach Fresenius) durch Fixirung der Kohlensäure mittelst kohlensäurefreiem Kalkhydrat (bei Anwesenheit von Bicarbonaten ist ausserdem die Zugabe von etwas Chlorcalcium zur Zersetzung derselben nothwendig); man filtrirt und giebt den, auf dem Filter befindlichen, Niederschlag mit diesem in einen Absorbtionsapparat und bestimmt die Kohlensäure nach deren Austreibung mittelst einer Mineralsäure durch Wägung der Absorbtionsröhren. Oder (nach Pettenkofer) man setzt das kohlensaure Wasser einer überschüssigen Menge titrirten Kalk- oder Barytwassers zu und titrirt, nach dem Absetzen, von einer gemessenen Menge des Filtrats die ungesättigte, unverbrauchte Menge Kalk oder Baryt mit Oxalsäure zurück und berechnet an dem Fehlenden die Kohlensäure auf's Ganze. (Auch hier ist Rücksicht auf Bicarbonate, kohlensaure und Magnesiumsalze zu nehmen und durch Zusatz von Chlorcalcium resp. Salmiak diesen Vorkommnissen Rechnung zu tragen). — Die Kohlensäure ist zum Athmen ungeeiget; Luft, welche über 10‰ CO_2 enthält, oder reine Kohlensäure, eingeathmet, wirkt tödtlich. Der Kohlensäuregehalt der Luft ist ebenfalls (nach Pettenkofer) leicht zu ermitteln. Ein mit Messinghahn oder Glasstöpsel gut verschliessbarer Ballon von genau bekanntem, cubischem Inhalte, wird mittelst eines Respirators oder eines Blasebalges mit Luft gefüllt, welche mit einer abgemessenen Menge titrirten Barytwassers geschüttelt wird; nach längerer Einwirkung und sodann erfolgtem Absetzen wird in einer wieder gemessenen Menge der klaren Flüssigkeit der fehlende Baryt durch Zurücktitriren mit Oxalsäurelösung bestimmt, das Fehlende auf die ganze Menge des angewandten Barytwassers überrechnet, und aus der verbrauchten Barytmenge die vorhandene Kohlensäure bestimmt. — Räume, welche mit kohlensäurehaltiger Luft angefüllt sind, sind durch Einschütten von Kalkmilch zu decarbonisiren. — Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, welche Carbonate genannt werden.

Carboneum trichloratum C_2Cl_6.

Anderthalbchlorkohlenstoff.

Letztes Glied der, bei der unbegrenzten Chlorzuführung zu

Aethylchlorür entstehenden Reihe von gechlorten Substitutionsproducten:



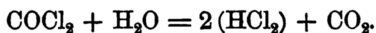
$$C_2H_4Cl_2.\ C_2H_3Cl_3.\ \ldots\ldots\ \underbrace{C_2Cl_6}.$$

Farblose Krystalle von campherartigem Geruche, welche in Wasser unlöslich, in Weingeist, Aether und Oelen löslich sind, bei 160⁰ schmelzen, bei 182⁰ sieden, beim Erhitzen in verschlossenen Röhren übergehen in Einfach-Chlorkohlenstoff CCl_4. Spec. Gew. 2,0.

Chlorkohlenoxyd $COCl_2$.

Carbonylchlorid.

Das Phosgengas bildet sich durch Vermischung gleicher Volumina Kohlenoxyd- und Chlorgases unter Einwirkung des directen Tageslichtes. Dieses Gas entsteht auch bei der Zersetzung (Oxydation) des Chloroforms, wird aber mit der Zeit, unter Einfluss von wässriger Feuchtigkeit, in Kohlensäure und Chlorwasserstoff umgesetzt (Rump).



$$COCl_2 + H_2O = 2\,(HCl_2) + CO_2.$$

Carboneum sulfuratum CS_2.

Schwefelkohlenstoff. Kohlenstoffdisulfid.

Gewinnung: Fabrikmässig wird Schwefeldampf durch oder über glühende Kohlen geleitet, und das Destillat rectificirt.

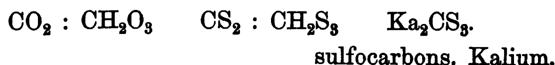
Eigenschaften: Wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlich unangenehmen Geruch, welche in Wasser sehr wenig, leicht in Weingeist, Aether und Oelen löslich ist, und selbst Oele, Fette, Harze, Cautschuck, Phosphor, Schwefel, Jod löst, bei —110⁰ erstarrt, bei 46⁰ siedet, leicht entzündlich ist, zu CO_2 und SO_2 verbrennend; spec. Gew. 1,272.

Mit den in Wasser löslichen Schwefelalkalimetallen verbindet sich der CS_2 zu Sulfocarbonaten. Die Sulfocarbonsäure ist zu erhalten durch Einleiten von H_2S zu dem in Wasser vertheilten Bleisalz:



$$CS_3Pb + H_2S = PbS + H_2CS_3 \text{ (wenig beständig).}$$

Sie steht zum CS_2 im ähnlichen Verhältniss, wie die Kohlensäure zum Anhydrid.



$$CO_2 : CH_2O_3 \qquad CS_2 : CH_2S_3 \qquad Ka_2CS_3.$$

sulfocarbons. Kalium.

Cyan CN.

Kohlenstickstoff.

Gewinnung: Durch Erhitzen des Cyanquecksilbers:



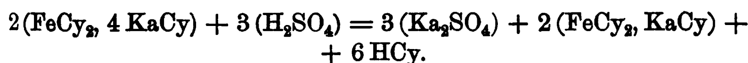
$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2 \text{ (Molekul).}$$

Eigenschaften: Das Cyan (CN = Cy) ist eine ungesättigte Atomgruppe mit einer freien Verwandtschaftseinheit, welche die Rolle eines einatomigen, einfachen Körpers spielt, und so, wie NH_4, Cl, Br, J etc., ein H in Verbindungen zu vertreten vermag. Es ist, isolirt, ein farbloses, giftiges, coercibles Gas, welches bei — 25⁰ flüssig, bei — 34⁰ fest wird, bei — 21⁰ siedet und entzündet, mit purpurfarbiger Flamme zu CO_2, unter Abscheidung von Stickstoff verbrennt. Spec. Gew. 1,806 (Luft = 1).

Acidum hydrocyanicum HCN.

Cyanwasserstoff.

Gewinnung: Die Blausäure, welche frei nirgends in der Natur vorkommt, wohl aber bei der Gährung gewisser organischer Körper entbunden wird, erhält man entweder durch Destillation von gelbem Blutlaugensalz mit Schwefelsäure:

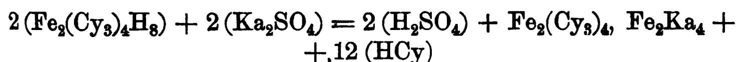


$$2(FeCy_2, 4\,KaCy) + 3\,(H_2SO_4) = 3\,(Ka_2SO_4) + 2\,(FeCy_2, KaCy) + \\ + 6\,HCy.$$

Dieser Process soll nach Anderen in zwei Phasen verlaufen:

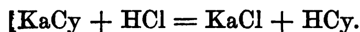


$$Fe_2(Cy_3)_4Ka_8 + 4\,(H_2SO_4) = 4\,(Ka_2SO_4) + Fe_2(Cy_3)_4\,H_8$$



$$2\,(Fe_2(Cy_3)_4H_8) + 2\,(Ka_2SO_4) = 2\,(H_2SO_4) + Fe_2(Cy_3)_4,\ Fe_2Ka_4 + \\ + 12\,(HCy)$$

oder durch Zerlegen von Cyankalium mit Salzsäure:

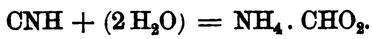


$$KaCy + HCl = KaCl + HCy.$$

Die Operation ist bei vorzüglicher Kühlung und mit grosser Vorsicht auszuführen.

Eigenschaften: Reiner Cyanwasserstoff ist eine bei 26⁰ siedende, bei — 15⁰ fest werdende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,697, von bittermandelähnlichem Geruch, welche, sowohl dampfförmig eingeathmet, als auch dem Blute beigemischt, in kleinsten Mengen augenblicklich tödtet; sie ist brennbar, mischbar mit Wasser, Weingeist und Aether und bildet mit basischen Elementen Salze. — Die wässrige Lösung, die eigentliche Blausäure, welche früher oficinell (2%) war, auch jetzt noch bisweilen zu Augenwässern verordnet wird, wird bei längerer Aufbewahrung zersetzt: es entsteht ameisen-

saures Ammon; nebenbei scheidet sich eine schwarzbraune Substanz ab (Azulm- oder Paracyansäure):



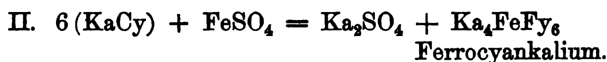
$$CNH + (2\,H_2O) = \underbrace{NH_4 . CHO_2}.$$

Besser hält sich weingeistige Säurelösung. Die wässrige Lösung ist vor Zersetzung zu bewahren (wenigstens für längere Zeit) durch Zusatz von ganz kleinen Quantitäten einer Mineralsäure; grössere Mengen hingegen zersetzen die Säure leicht und schnell, Ammonsalze bildend.

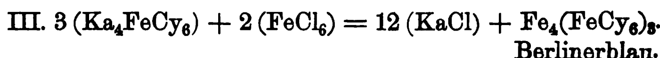
Erkennung: In blausäurehaltigen Flüssigkeiten, welche mit überschüssiger Aetzkalilauge alkalisch gemacht sind, ruft oxydulhaltige Eisenoxydlösung (chlorürhaltige Eisenchloridlösung) einen dunkelblauen Niederschlag hervor (es beruht diese Rection auf der Umwandlung der Blausäure in Blutlaugensalz, was folgende Gleichungen klar machen mögen:



$$\text{I.}\quad HCy + KaHO = KaCy + H_2O$$

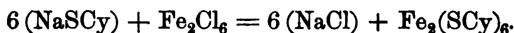


$$\text{II.}\quad 6\,(KaCy) + FeSO_4 = Ka_2SO_4 + \underset{\text{Ferrocyankalium.}}{Ka_4FeFy_6}$$



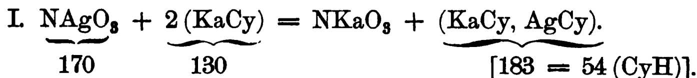
$$\text{III.}\ 3\,(Ka_4FeCy_6) + 2\,(FeCl_6) = 12\,(KaCl) + \underset{\text{Berlinerblau.}}{Fe_4(FeCy_6)_3.}$$

Wird verdünnte Blausäure mit gelbem Schwefelammonium unter Zusatz von etwas Aetzkalilauge zur Trockne eingedampft, so entsteht Schwefelcyan- (Rhodan-)kalium, welches, in Wasser gelöst, durch Eisenchoridlösung blutroth gefärbt wird (Rhodaneisen):



$$6\,(NaSCy) + Fe_2Cl_6 = 6\,(NaCl) + Fe_2(SCy)_6.$$

Prüfung auf Gehalt: von den vielen Gehaltbestimmungsmethoden ist die Liebig'sche diejenige, welche sich vor allen anderen durch Schärfe und schnelle Ausführbarkeit auszeichnet. Sie beruht auf der Thatsache, dass beim Zulassen von Silberlösung zu einer Cyankaliumlösung sich das entstehende Cyansilber mit einer aequivalenten Menge Cyankalium zu einem Doppelsalze (AgCy + KaCy) löst, aus dem jedoch AgCy bei weiterem Zusatz von $NAgO_3$ ausgefällt wird, wenn KaCy nicht mehr frei vorhanden ist, dieses weiter zu lösen.



$$\text{I.}\ \underbrace{NAgO_3}_{170} + \underbrace{2\,(KaCy)}_{130} = NKaO_3 + \underbrace{(KaCy, AgCy).}_{[183\ =\ 54\,(CyH)].}$$



$$\text{II.}\ (KaCy + AgCy) + NAgO_3 = KaNO_3 + 2\,(AgCy).$$

17 Gramm $NAgO_3$ zu 1 Liter gelöst, entsprechen 5,4 CyH, mithin jeder Cc. = 0,0054 Cy. — Misst man somit zur Ausführung

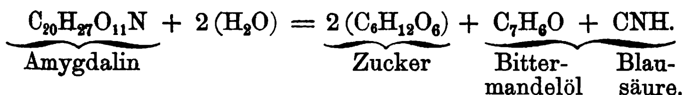
der Prüfung 27 cc. Blausäurelösung ab, verdünnt, macht mit KaHO-lösung alkalisch und lässt aus der Bürette so lange von der titrirten Silberlösung zu, bis bleibende Trübung entsteht, so entspricht jeder Cc. $NAgO_3$lösung 0,01% reiner CyH. Setzt man der Lösung einige Tropfen Kaliumchromat vor dem Titriren zu, so findet beim jedesmaligem Zusatz der Silberlösung vorübergehende Röthung von ausscheidendem Silberchromat statt. Diese bleibt dauernd, sobald AgCy nicht mehr zum Doppelsalz gelöst wird, sondern frei ausgeschieden bleibt.

Aqua amygdalarum amararum.

Bittermandelwasser.

Bittere Mandeln enthalten Amygdalin, ein Glücosid, welches aus ihnen durch Auskochen mit Weingeist und Fällen des weingeistigen Auszuges mit Aether zu erhalten ist. Es bildet schöne durchsichtige Krystalle und wird durch verdünnte Säuren und Fermente leicht zersetzt. Als ein solches Ferment wirkt das Emulsin, das Pflanzeneiweiss der Mandeln (zu erhalten aus Presskuchen von süssen Mandeln, durch Anrühren derselben mit (3) Wasser, Stehenlassen der Emulsion, bis die untere Flüssigkeit durch Essigsäure nicht mehr gefällt wird (3 Tage), dann Ausfällen mit Alkohol und Trocknen).

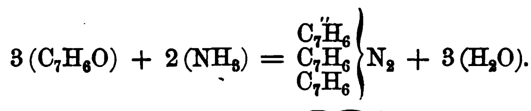
Das Amygdalin spaltet sich in Contact mit Emulsin in Zucker, Bittermandelöl (Benzaldehyd) und Blausäure:



$$\underbrace{C_{20}H_{27}O_{11}N}_{\text{Amygdalin}} + 2(H_2O) = \underbrace{2(C_6H_{12}O_6)}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_7H_6O}_{\text{Bittermandelöl}} + \underbrace{CNH.}_{\text{Blausäure.}}$$

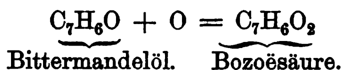
Zur Bereitung des Bittermandelwassers werden 12 Th. vom fetten Oel befreite, bittere Mandeln mit 80 Th. Wasser zur Emulsion angestossen, eine Nacht unter Zusatz von 1 Th. Weingeist und 0,5 Th. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) hindurch macerirt, um die oben erwähnte Spaltung zu bewirken, und dann abdestillirt. In die Vorlage wird 1 Th. Weingeist gegeben. 16 Th. des Destillates werden für sich aufgefangen uud mit den folgenden 3 Th. soweit verdünnt, dass das fertige Product 0,1% HCy enthalte. Das weisslich trübe, stark nach Blausäure, resp. Bittermandelöl riechende Destillat enthält die beiden oben genannten Bestandtheile chemisch an einander gebunden; das Bittermandelöl wird durch Alkohol nicht gelöst, die Flüssigkeit durch Alkoholzusatz nicht klar. Die weisse Trübung wird bewirkt durch Hydrobenzamid, welches durch

Einwirkung von Ammoniak, von der Zersetzung kleiner Mengen Blausäure herrührend, auf das Benzaldehyd entsteht:



$$3(C_7H_6O) + 2(NH_3) = \left.\begin{matrix} C_7H_6 \\ C_7H_6 \\ C_7H_6 \end{matrix}\right\} N_2 + 3(H_2O).$$

Die sich bei längerer Aufbewahrung des Bittermandelwassers auf dem Boden der Gefässe ansammelnden kleinen gelben Krystalle werden von Einigen für das Stearopten des Bittermandelöls (Benzoin), von Anderen für eine harzähnliche Masse von verschiedener Zusammensetzung gehalten, welche ebenfalls bei der Einwirkung von Ammoniak auf mit Blausäure verbundenes Bittermandelöl entstehen soll; gewöhnliches Bittermandelöl zeigt diese Erscheinung nicht. (Limpricht). Da unter Einfluss directen Sonnenlichtes (im Dunkeln nicht) atmosphärischer Sauerstoff oxydirend auf das Benzaldehyd einwirkt, so ist bei mangelhafter Aufbewahrung auch Benzoësäure unter den Zersetzungsproducten des Präparates zu finden:



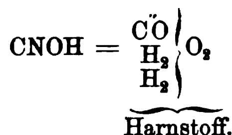
$$\underbrace{C_7H_6O}_{\text{Bittermandelöl.}} + O = \underbrace{C_7H_6O_2}_{\text{Bozoësäure.}}$$

Prüfung auf Gehalt und Reinheit: das Bittermandelwasser muss seinen specifischen Geruch auch nach dem Ausfällen der Blausäure (mit Silber) bewahren. Behufs der Ermittelung des vorgeschriebenen Gehaltes, oder auch, um denselben zu corrigiren, vermischt man 27 g des Präparates mit 54 Th. Wasser, setzt frisch bereitete Magnesiamischung ($MgSO_4$ durch $2(NaHO)$ gefällt, gut ausgewaschen und mit 9 Th. Wasser zum Brei augerührt) bis zur Undurchsichtigkeit, sowie einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu. Sodann wird titrirt, wie oben angegeben; bei richtiger Stärke müssen 10 cc. Silberlösung verbraucht werden. Ist das Bittermandelwasser zu stark, so geschehe die Verdünnung nach folgender Formel: $\frac{p \cdot v}{0,1} = x$, in welcher p den gefundenen Procentgehalt, v die Menge des Wassers und x diejenige Menge, bis zu welcher dasselbe durch Zufügen von destillirtem Wasser zu bringen ist.

Cyansäure CNOH.

Sie wird rein erhalten durch Erhitzen der Tricyansäure (Cyanursäure), $C_3N_3O_3H$, entsteht aber auch (gebunden) beim Schmelzen des Cyankalium an der Luft, oder mit oxydirenden

Substanzen. Sie zerfällt in wässriger Lösung in Kohlensäure und Ammoniak und ist insofern von Interesse, als Wöhler die künstliche Darstellung des Harnstoffes aus dem Ammoniumsalz, welches sich in wässriger Lösung umlagert, bewirkte:



Farblose, bei 0° siedende, zu Thränen reizende Flüssigkeit welche, auf die Haut gebracht, Brandwunden hervorruft.

Dicyansäure $C_2N_2O_2H_2$

ist bis jetzt nicht bekannt; eine derselben isomere Verbindung, die Fulminursäure, wird in den knallsauren Salzen als vorhanden angenommen. Dieselbe ist zweibasisch, gilt jedoch als eine Nitroverbindung. Dagegen ist die dreibasische

Tricyansäure $C_3N_3O_3H_3$

(Cyanursäure) in nadelförmigen Crystallen isolirt worden.

Sulfocyansäure CNSH.

Thiocyansäure. Rhodanwasserstoffsäure.

Die, essigsäureähnlich riechende, ölähnlich fliessende Säure wird erhalten durch Behandeln des Rhodanquecksilbers mit Chlor- oder Schwefelwasserstoff unter Bildung von Quecksilberchlorid resp. Sulfid. Von ihren Salzen findet das Kaliumsalz (vide Kalium) Anwendung als schärfstes Reagens auf Eisenoxydsalze.

Die complicirteren Verbindungen des Kohlenstoffes finden sich in der zweiten Hälfte dieses Buches abgehandelt.

Kalium,

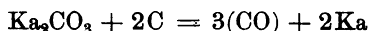
entdeckt 1807 von Davy.

Ka = 39,2 (Aequivalentgewicht 39,2).

Vorkommen: Das Kalium kann seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff wegen nie frei vorkommen in der Natur. Es findet sich aber, vorzugsweise mit Kieselsäure und Thonerde gemeinschaftlich, in den Feldspathgesteinen, aus welchen es durch Vermittelung atmosphärischer Wärme, Feuchtigkeit und Kohlensäure befreit und den Vegetabilien zugeführt wird. Mit den Nahrstoffen

geht es über in den Thierleib, in welchem das Kalium ein nie fehlender Bestandtheil ist. Auch an Chlor gebunden wird das Kalium vielfach gefunden, so in dem Stassfurter Abraumsalz (Carnallith KaCl, $MgCl_2$, $6H_2O$). Ferner in allen natürlichen Gewässern.

Gewinnung: Kohlensaures Kalium wird in eisernen Gefässen mit Kohle geglüht

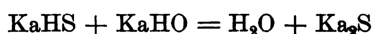


$$Ka_2CO_3 + 2C = 3(CO) + 2Ka$$

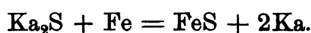
oder, in Kalihydratlösung wird Schwefelwasserstoff geleitet: das entstandene Schwefelkalium wird eingedampft und mit gleichem Volum Eisenfeile geglüht:



$$KaHO + H_2S = H_2O + KaHS$$



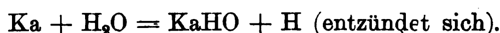
$$KaHS + KaHO = H_2O + Ka_2S$$



$$Ka_2S + Fe = FeS + 2Ka.$$

In beiden Fällen werden die übergehenden Dämpfe in einer sauerstofffreien Flüssigkeit (Petroleum) aufgefangen und verdichtet.

Eigenschaften: Silberweisses schneidbares Metall vom spec. Gew. 0,865, welches bei 0^0 spröde ist, bei 62^0 schmilzt, in der Weissglühhitze gasförmig wird (grüne Dämpfe); es ist leicht oxydirbar und wird deshalb in Petroleum aufbewahrt. Wasser wird unter Luft- und Wärmeentwicklung zersetzt



$$Ka + H_2O = KaHO + H \text{ (entzündet sich).}$$

Erkennung: Flammen, in denen Kaliumsalze glühen, werden violett gefärbt; das Spectrum zeigt eine rothe und eine blaue Linie in bestimmten Abständen. Concentrirte Lösungen derselben werden durch $PtCl_4$ unter Zusatz von Alkohol, sowie durch Weinsäure gefällt.

Kaliumoxyd K_2O,

weisse, amorphe Masse, welche beim Zusammenschmelzen von Aetzkali mit Kalium und bei der Verbrennung von Kalium in Sauerstoff entsteht.

Kali causticum fusum KaHO.

Kaliumhydroxyd oder Aetzkali.

Gewinnung: Man erhält das officinelle Präparat mit einem Gehalt von 10 % Wasser durch Eindampfen der Aetzkalilösung in silbernen Kesseln, Schmelzen und Ausgiessen in Formen. Ein sehr reines Aetzkali erhält man durch Glühen von (1 Theil) Kaliumnitrat mit (2—3 Theilen) blanken Eisenspähnen (5 Minuten lang Rothglühhitze) Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Eindampfen, wie oben (Polacci). — Um das käufliche Aetzkali von kohlensauren und schwefelsauren Salzen zu befreien, löst man es in Weingeist,

filtrirt (durch Glas) von den ausgeschiedenen Salzen ab und dampft wieder ein.

Eigenschaften: Weisse, auf dem Bruch krystallinische, sehr ätzend wirkende Stängelchen, welche leicht an der Luft zerfliessen und in 2 Theilen Wasser löslich sind.

Erkennung: Leichte Löslichkeit in Wasser; Lösung reagirt stark alkalisch und im Ueberschuss mit Weinsteinsäure versetzt, wird Weinstein ausgeschieden.

Prüfung auf fremde Salze: seine wässrige Lösung (1 + 2) darf beim Vermischen mit der vierfachen Menge Weingeist nur einen äusserst geringen krystallinischen Niederschlag geben;

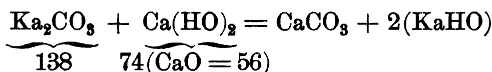
„ auf CO_2: eine gleiche Lösung mit 15 Th. Kalkwasser gekocht, muss ein Filtrat geben, welche nach Zusatz von Salpetersäure nicht braust;

„ auf $NKaO_3$: 2 Vol. einer Lösung (1 : 20) mit 1 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. Eisenvitriollösung versetzt, dürfen keine braune Zone hervorrufen;

„ auf H_2SO_4 und Cl: 1 g KaOH in 100 cc H_2O gelöst und mit HNO_3 angesäuert, dürfen auf Zusatz von $Ba(NO_3)_2$ oder von $AgNO_3$ erst nach Verlauf von 2 Minuten kaum getrübt werden.

Liquor Kali caustici.

Gewinnung: Durch Eintragen von Pottasche in kochenden Kalkbrei und Eindampfen der Lauge nach dem Absetzen.



$$\underbrace{Ka_2CO_3}_{138} + \underbrace{Ca(HO)_2}_{74\,(CaO\,=\,56)} = CaCO_3 + 2(KaHO)$$

Man nimmt, weil der Kalk meist unrein ist, etwas mehr, als die Gleichung angiebt (halb so viel als Pottasche).

Eigenschaften und Erkennung: Aetzkalilauge ist eine farblose, klare Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,142—1,146 (16% KaHO), welche stark alkalisch reagirt, thierische Gewebe auflöst, daher die Finger schlüpfrig macht, Fette verseift, Säuren neutralisirt und sehr begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft anzieht. $ZnSO_4$ giebt einen weissen Niederschlag, welcher in überschüssiger Aetzkalilauge wieder löslich ist, bei Zusatz von NH_4HS aber wieder zum Vorschein kommt.

Prüfung auf CO_2: mit der 4fachen Menge Kalkwasser gekocht, darf beim Eingiessen in Salpetersäure Brausen nicht stattfinden;

„ auf Cl: die verdünnte, mit NHO_3 angesäuerte Lösung darf auf Zusatz von $NAgO_3$ keinen Niederschlag geben;

Prüfung auf SH_2O_4: die verdünnte, angesäuerte Lösung darf durch $Ba(NO_3)_2$ nicht gefällt werden. Trübung ist in beiden Fällen gestattet;

„ auf HNO_3: wie bei Kali caust.

auf Ca: Am $\overline{O}x$ darf die verdünnte angesäuerte Lauge nicht fällen;

„ auf SiO_2: die salpetersaure Lösung wird zur Trockene eingedampft; beim Aufnehmen mit Wasser bleibt SiO_2 ungelöst zurück;

„ auf Fe: NH_4HS darf keine Fällung verursachen;

„ auf Metalle: H_2S darf aus saurer Lösung keine schwarzen oder braunen Niederschläge hervorrufen.

Organische Körper färben die Lauge gelb.

Aufbewahrung: Wie das Kaliumhydroxyd selbst, vorsichtig, in guten, verschlossenen Gefässen. Die Pharmacopöe verlangt als solche Gefässe mit Glasstopfen. Besser bewahrt man ersteres in Flaschen, welche man mit paraffindurchtränkten Korkstopfen verschliesst und mit Blase verbindet oder mit Gummikappe versieht; letztere mit Gummistöpsel, welche in Paraffin getränkt sind, und Gummikappe.

Kalium chloratum KaCl.

Kaliumchlorid. Chorkalium.

Vorkommen: Das Chlorkalium ist sehr verbreitet in der Natur. Als Sylvin erscheint es völlig rein, im Carnallith mit Chlormagnesium zusammen. Beide finden sich in den Stassfurter Abraumsalzen und geschieht aus denselben die Gewinnung fabrikmässig.

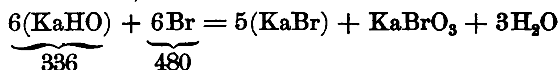
Eigenschaften: Farblose, luftbeständige Würfel, welche in der dreifachen Menge Wasser löslich sind, beim Auflösen in der vierfachen Menge] eine Temperaturerniedrigung um $11,_{40}^0$ bewirken. — Nicht officinell.

Kalium bromatum KaJ.

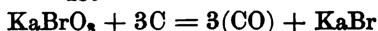
Kaliumbromid. Bromkalium.

Vorkommen: Im Meerwasser, neben Chlor- und Jodsalzen, in vielen Mineralwässern und im Stassfurter Steinsalzlager.

Gewinnung: Durch Auflösen von Brom in Aetzkalilauge, Eindampfen der Lösung, Glühen des Rückstandes mit Kohle zur Ueberführung des bromsauren Kalium in Bromkalium und Krystallisation des Filtrates,

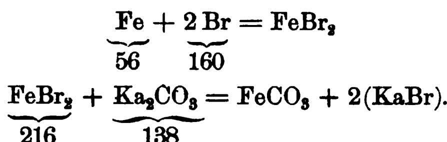


$$\underbrace{6(KaHO)}_{336} + \underbrace{6Br}_{480} = 5(KaBr) + KaBrO_3 + 3H_2O$$



$$KaBrO_3 + 3C = 3(CO) + KaBr$$

oder, eine heisse Eisenbromürlösung (durch allmäligen Zusatz von 2 Br zu 1 Fe, in 20 H_2O zertheilt zu erhalten) wird durch überschüssig zugesetztes reines kohlensaures Kalium zersetzt, das Filtrat zur Krystallisation gebracht.



$$\underbrace{Fe}_{56} + \underbrace{2\,Br}_{160} = FeBr_2$$

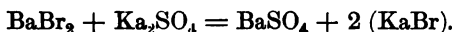
$$\underbrace{FeBr_2}_{216} + \underbrace{Ka_2CO_3}_{138} = FeCO_3 + 2(KaBr).$$

Man kann auch Br zu in Wasser vertheiltem $Ba(HO)_2$ tröpfeln, so lange die Farbe noch verschwindet. Die ganze Masse wird mit Kohle mässig geglüht, sodann mit Wasser ausgezogen.

Die Lösung des $BaBr_2$ wird mittels Ka_2SO_4 zersetzt. $BaSO_4$ fällt aus, wird abfiltrirt, das Filtrat zur Krystallisation gebracht.



$$6(Ba(HO)_2) + 12\,Br = Ba(BrO_3)_2 + 5(BaBr_2) + 6\,(H_2O)$$



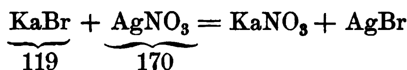
$$BaBr_2 + Ka_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,(KaBr).$$

Eigenschaften und Erkennung: Weisse, glänzende, luftbeständige Würfel, vom spec. Gew. 2,7, welche in Wasser leicht löslich sind, auch in 180 Th. Weingeist. Aus der wässrigen Lösung scheidet Chlor Brom aus. Silberlösung fällt AgBr, welches in NH_4NO nur schwer löslich ist. Concentrirte Mineralsäuren scheiden Br ab. Eine gesättigte Lösung wird durch eine gesättigte Lösung von $HgCl_2$ weiss gefällt. (Unterschied von KaJ). Chamäleonlösung wird nicht entfärbt.

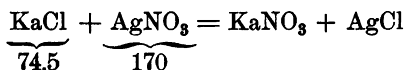
Prüfung auf $BrKaO_3$: zerriebenes KaBr, auf weisses Porzellan ausgebreitet, darf sich beim Uebergiessen mit verdünnter H_2SO_4 nicht sofort gelb färben (in Folge von Brabscheidung;

„ auf KaJ: eine wässrige Lösung (1 : 10), welcher rauchende Salpetersäure zugesetzt wird, darf nach Zusatz von Stärkekleister oder Schwefelkohlenstoff keine Jodreaction geben;

„ auf KaCl (3 %₀ zulässig): 10 cc einer wässrigen Lösung von scharf getrocknetem KaBr (3 : 100) dürfen beim Titriren mit $^1/_{10}$ Silberlösung (vide Cl) bis zum Eintritte der Röthung nicht mehr als 25,7 cc. derselben gebrauchen.



$$\underbrace{KaBr}_{119} + \underbrace{AgNO_3}_{170} = KaNO_3 + AgBr$$



$$\underbrace{KaCl}_{74,5} + \underbrace{AgNO_3}_{170} = KaNO_3 + AgCl$$

Da 170 Th. KaBr 119 Th. $NAgO_3$ zersetzen, 119 Th. $NAgO_3$ aber nur 74,5 Th. KaCl zu gleichem Zwecke bedürfen,

so muss eine Mischung beider Salze auch eine Durchschnittsziffer für den verminderten Wirkungswerth der Silberlösung geben. Da jeder cc $^1/_{10}$ Silberlösung 0,0119 g KaBr entspricht, so müssen 0,3 g dieses Salzes 25,21 cc Silberlösung zum Zersetzen gebrauchen; da KaCl stärker wirkt, so wird bei Gegenwart desselben mehr Silberlösung bis zum Eintreten der Reaktion gebraucht werden, und dieses Mehr entspricht beim Verbrauche von 25,7 cc Silberlösung ca. 3 % KaCl.

Prüfung auf Ka_2CO_3: ein Krystall KaBr, auf feuchtes, rothes Lackmuspapier gelegt, darf dasselbe nicht bläuen;

„ auf Ka_2SO_4: die wässrige Lösung (1 : 10) darf durch $BaCl_2$ nicht getrübt werden;

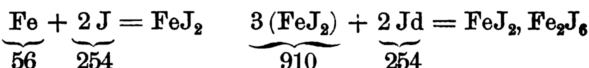
„ auf $KaNO_3$: eine Lösung (1 : 20) in verdünnter H_2SO_4 darf beim Erhitzen kein Brom abscheiden.

Kalium jodatum KaJ.

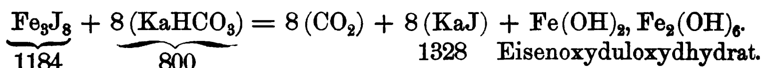
Kaliumjodid. Jodkalium.

Vorkommen: Im Meerwasser, in Mineralwässern.

Gewinnung: Das Jodkalium kann auf ähnliche Weise, wie das Bromkalium, erhalten werden, nur dass bei der Bereitung aus der Eisenverbindung hier nicht das Jodid, sondern das Eisenjodürjodid Verwendung findet. Man hat, um dieses zu erhalten, der klaren Lösung von 1 Fe, 3 J, in $15 H_2O$, noch 1 J nachträglich zuzusetzen, und verfährt dann, wie beim KaBr angegeben:



$$\underbrace{Fe}_{56} + \underbrace{2\,J}_{254} = FeJ_2 \qquad \underbrace{3\,(FeJ_2)}_{910} + \underbrace{2\,Jd}_{254} = FeJ_2, Fe_2J_6$$



$$\underbrace{Fe_3J_8}_{1184} + \underbrace{8\,(KaHCO_3)}_{800} = 8\,(CO_2) + \underbrace{8\,(KaJ)}_{1328} + \underbrace{Fe(OH)_2, Fe_2(OH)_6}_{\text{Eisenoxyduloxydhydrat}}.$$

Die zweite Art der Jodkaliumfabrikation, Zusatz von J zu Aetzkalilauge, so lange Lösung erfolgt, Eindampfen, Glühen mit Kohle zur Entfernung des jodsauren Salzes etc. etc. verläuft ganz so, wie bei der Bereitung des Bromkalium angegeben wurde. — Grössere Quantitäten KaJ werden auch aus dem aus Chili und Peru eingeführten Kupferjodür bereitet. Dasselbe wird in Wasser zertheilt, mittels H_2S zersetzt; die vom ausgeschiedenen Schwefelkupfer abgezogene Flüssigkeit wird mit Jod geschüttelt, um H_2S zu zersetzen; die vom ausgeschiedenen Schwefel abgezogene Flüssigkeit wird mit $KaHCO_3$ neutralisirt und eingedampft.

Eigenschaften: Weisse, diaphane, luftbeständige Würfel, vom spec. Gew. 2,9—3,0, welche metallisch salzig, später bitter

schmecken, leicht in drei Viertheilen Wasser, und in zwölf Theilen Weingeist, auch in Glycerin, zu einer neutralen, oder doch nur sehr wenig alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich sind, unzersetzt schmelzen, bei sehr hoher Temperatur flüchtig sind. Licht und Kohlensäure veranlassen Gelbfärbung durch Jodabscheidung. Wässrige KaJ-Lösungen vermögen eine Menge J zu lösen.

Erkennung: Wässrige KaJ-Lösungen werden durch die Mehrzahl der Metallsalze mit characteristischer Färbung gefällt; PbA fällt gelbes PbJ_2, $HgCl_2$ fällt scharlachrothes HgJ_2. Chlor vertreibt Jod aus seinen Lösungen, daher eine wässrige Lösung, der Chlorwasser zugesetzt, mit Chloroform geschüttelt, dasselbe violett färbt; KaJ-lösung, welcher Chlor zugesetzt ist, färbt ferner Stärkekleister blau, conc. H_2SO_4, rauchende NHO_3, Fe_2Cl_6 scheiden aus wässrigen Lösungen Jod ab; verdünnte Säuren rufen in Lösungen von reinem Salz keine Veränderungen hervor, scheiden aber Jod ab bei Gegenwart von $KaJO_3$. Kaliumpermanganatlösung wird entfärbt unter Bildung von HJO_3.

Prüfung auf $CKaO_3$: Kalkwasser darf in wässriger Lösung (1:20) keinen Niederschlag hervorrufen;

„ auf SKa_2O_4: ebenso darf $BaCl_2$ die Lösung nicht fällen;

„ auf $JKaO_3$: verdünnte SH_2O_4 darf dieselbe nicht bräunen; (Durch Abscheidung von J.)

„ auf KaCl und KaBr (in summa 0,5 % gestattet): werden 0,2 g. KaJ in 2 cc. off. NH_4HO-liquor gelöst, unter Umschütteln mit 13 cc. volumetrischer Silberlösung vermischt, so darf das Filtrat nach dem Uebersättigen mit NHO_3 innerhalb 10 Minuten nicht bis zur Undurchsichtigkeit getrübt werden (durch AgCl und AgBr);

„ auf KaCy: eine wässrige Lösung (1:20) mit einem Körnchen Eisenvitriol, einem Tropfen Eisenchloridflüssigkeit, etwas Natronlauge erwärmt, darf nach Zusatz von HCl nicht gebläut werden;

„ auf $NNaO_3$: man löse 0,2 g. KaJ in 2 cc. H_2O und bringe es in Wasserstoffmischung (Zn und HCl). Bei Gegenwart von NHO_3-salzen findet Reduction der NHO_3 statt, die salpetrige Säure bewirkt J-Abscheidung und Violettfärbung der Mischung. (Dieselbe Erscheinung ruft freilich auch HJO_3 hervor.) — NHO_3 ist aber auch mittels H_2SO_4 und $FeSO_4$ im Filtrat nachzuweisen, nachdem eine gesättigte Lösung mit Bleiacetat ausgefällt wurde.

Aufbewahrung: Vorsichtig, in gut verschlossenen Gefässen.

Kalium sulfuratum.

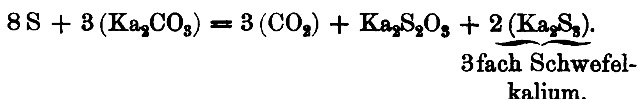
Schwefelleber.

Kalium und Schwefel verbinden sich in vielen Verhältnissen, von denen sieben Verbindungen genauer bekannt sind.

Kaliummonosulfid, $Ka_2S + 5(H_2O)$, wird erhalten durch Reduction des schwefelsauren Kalium mit Kohle, oder durch Vermischen einer mit H_2S gesättigten Kalilauge mit gleichem Volum reiner Kalilauge, und Eindampfen der Lösung.

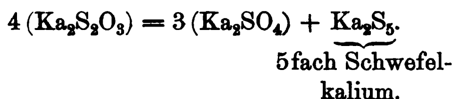
Das officinelle Schwefelkalium ist ein Gemisch verschiedener Verbindungsstufen, welches je nach der Bereitungsweise mit mehr oder weniger schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kalium vermischt ist.

Gewinnung: Das für den innerlichen Gebrauch bestimmte Schwefelkalium wird durch Zusammenschmelzen von (1) gereinigtem Schwefel und (2) reinem kohlensaurem Kalium erhalten, während das Kalium sulfuratum pro balneo in derselben Weise aus rohen Materialien bereitet wird.



$$8S + 3(Ka_2CO_3) = 3(CO_2) + Ka_2S_2O_3 + 2\underbrace{(Ka_2S_3)}_{\text{3fach Schwefelkalium}}.$$

Das unterschwefligsaure Kalium wird bei starker Glühhitze höher oxydirt:



$$4(Ka_2S_2O_3) = 3(Ka_2SO_4) + \underbrace{Ka_2S_5}_{\text{5fach Schwefelkalium}}.$$

Eigenschaften: Frisch bereitet ist das Schwefelkalium leberbraun, später grün werdend. Es riecht eigenthümlich, schmeckt und reagirt alkalisch und ist sehr hygroscopisch. In Weingeist ist es nicht vollständig löslich. Mit Säuren wird H_2S unter Abscheidung von Schwefel entwickelt. Es zerfällt bei längerer Aufbewahrung, besonders unter Zutritt der Luft, in kohlensaures, schwefelsaures, unterschwefligsaures Kalium und Schwefel, während H_2S entweicht.

Prüfung: Das reine Schwefelkalium muss in zwei Theilen Wasser und Weingeist löslich sein, das zum Bade bestimmte beim Auflösen in Wasser keinen bedeutenden Rückstand hinterlassen. Zehn Theile in Wasser gelöst und mit einer Lösung von acht Theilen $CuSO_4$ vermischt, müssen ein Filtrat geben, welches durch H_2S nicht gefällt werden darf.

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen.

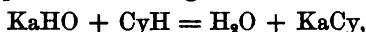
Kaliumsulfhydrat KaHS

kann in Krystallen erhalten werden, wenn man eine mit H_2S gesättigte Kalilauge' im luftleeren Raume eindampft.

Kalium cyanatum KaCy.

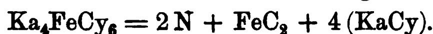
Kaliumcyanid, Cyankalium.

Gewinnung: Chemisch reines Kaliumcyanid wird erhalten durch Sättigung einer weingeistigen Aetzkalilösung mit Cyanwasserstoffsäure und Abpressen des ausgeschiedenen Salzes:



$$KaHO + CyH = H_2O + KaCy,$$

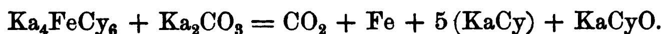
minder rein durch Schmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz:



$$Ka_4FeCy_6 = 2\,N + FeC_2 + 4\,(KaCy).$$

Der Tiegelinhalt wird so lange in Gluth gehalten, bis das ganze Kohleneisen sich zu Boden gesetzt hat und eine herausgenommene und erkaltete Probe rein weiss erscheint, sodann auf eine kalte Platte ausgegossen.

Das Liebig'sche Cyankalium, welches in Stangenform in den Handel gebracht und durch Zusammenschmelzen von (8) Blutlaugensalz und (3) Pottasche gewonnen wird, enthält ausserdem cyansaures und kohlensaures Kalium in wechselnden Mengen.



$$Ka_4FeCy_6 + Ka_2CO_3 = CO_2 + Fe + 5\,(KaCy) + KaCyO.$$

Durch Zusatz von Kohle ist das Cyanat ebenfalls in Cyanmetall überzuführen.

Eigenschaften: Rein weisses, sehr hygroscopisches Salz, welches in Würfeln krystallisirt, in Wasser und wässrigem Weingeist leicht löslich ist, höchst giftig wirkt, und auf trockenem Wege fast alle Oxyde und Schwefelverbindungen der Schwermetalle reducirt, während es selbst in cyansaures Salz resp. Schwefelcyankalium zerlegt wird; die wässrige Lösung zerfällt beim Kochen in Ameisensäure und Ammoniak. Bei der Behandlung mit Säuren wird Blausäure entwickelt.

Erkennung: Geruch nach Blausäure (Kohlensäure der Luft wirkt zersetzend); auf Zusatz von Salzsäure und Eisenoxyduloxydlösung wird Berliner Blau ausgeschieden.

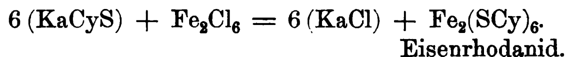
Prüfung auf Gehalt an reinem KaCy geschieht, nachdem die Lösung mit KaHO alkalisch gemacht ist, mittelst Titrirung mit $NAgO_3$lösung, wie bei der Blausäure angegeben.

Kalium sulfocyanatum KaCyS.

Thiocyansaures Kalium.

Rhodankalium wird erhalten durch Zusammenschmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz, Pottasche und Schwefel, Aus-

laugen der Schmelze, und Krystallisation der Lauge. Es bildet wasserhelle, prismatische Krystalle, welche leicht löslich in Wasser sind und als schärfstes Reagens für anorganische Eisenoxydsalze, deren Lösungen es tief bluthroth färbt, dient.

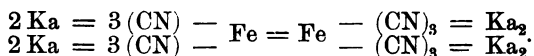


$$6\,(KaCyS) + Fe_2Cl_6 = 6\,(KaCl) + Fe_2(SCy)_6.$$

Eisenrhodanid.

Kalium ferrocyanatum Ka_4FeCy_6.

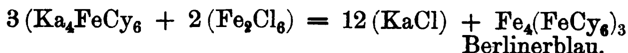
Ferrocyankalium.



$$\begin{matrix} 2\,Ka = 3\,(CN) - \\ 2\,Ka = 3\,(CN) - \end{matrix} Fe = Fe \begin{matrix} - (CN)_3 = Ka_2 \\ - (CN)_3 = Ka_2. \end{matrix}$$

Gewinnung: Das Kaliumeisencyanür wird erhalten durch Schmelzen von roher Pottasche mit Eisen und stickstoffhaltigen Substanzen (Horn, Wolle, Leder, Blut, daher der Name Blutlaugensalz), Auslaugen der Schmelze und Krystallisirenlassen. Es entsteht beim Schmelzen zunächst KaCy und FeS (S aus den schwefelsauren Salzen der Pottasche); beim Auflösen setzt sich ein Theil des KaCy mit FeS um zu $FeCy_2$ (Eisencyanür) und Ka_2S, von welchen sich ersteres mit dem andern Theil des KaCy zu $FeCy_2$, 4 KaCy verbindet.

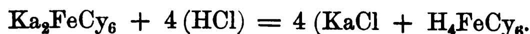
Eigenschaften: Schöne gelbe Quadratoctaeder, zähe, luftbeständig, löslich in vier Theilen kaltem und in zwei Theilen heissem Wasser, unlöslich in Weingeist, verlieren bei 100° ihr Krystallwasser, schmelzen in der Rothglühhitze unter Zersetzung in KaCy, CF_2 und NO; bei Zutritt der Luft und Anwesenheit leicht reducirbarer Metalloxyde entsteht cyansaures Kalium. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Blausäure entwickelt. Während Gerbsäure und Schwefelammonium Eisen nicht ausfällen aus Lösungen des gelben Blutlaugensalzes, fällt dieses Eisenoxydulsalze weiss, Eisenoxydsalze blau. (Es wird hierbei nur das KaCy der Verbindung zersetzt; an Stelle des Ka tritt Fe und bildet mit dem vorhandenen Cyanür nunmehr Eisencyanürcyanid, Berliner Blau.) —



$$3\,(Ka_4FeCy_6 + 2\,(Fe_2Cl_6) = 12\,(KaCl) + Fe_4(FeCy_6)_3$$

Berlinerblau.

Schüttelt man bei Abschluss der Luft eine kalte Lösung des Salzes (1 : 5) mit conc. HCl unter Zusatz von Aether, so scheidet sich Ferrocyanwasserstoffsäure in dünnen Blättchen ab.



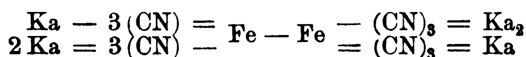
$$Ka_2FeCy_6 + 4\,(HCl) = 4\,(KaCl + H_4FeCy_6.$$

Prüfung auf $CKaO_3$: es soll mit SH_2O_4 übergossen, nicht aufbrausen;

„ auf SKa_2O_4: die stark verdünnte wässrige Lösung soll mit $BaCl_2$ keinen Niederschlag geben.

Kalium ferricyanatum Ka_3FeCy_6 (halbe Formel).

Ferridcyankalium.



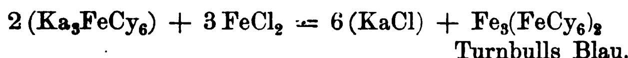
$$\begin{matrix} Ka - 3\,(CN) = \\ 2\,Ka = 3\,(CN) - \end{matrix} Fe - Fe \begin{matrix} - (CN)_3 = Ka_2 \\ = (CN)_3 = Ka \end{matrix}$$

Gewinnung: Das Kaliumeisencyanid oder rothe Blutlaugensalz wird erhalten, wenn in kalte Kaliumeisencyanürlösung so lange Chlor eingeleitet wird, bis eine herausgenommene Probe Eisenchloridlösung nicht mehr blau fällt, und die Flüssigkeit dann zur Krystallisation gebracht wird.



$$Ka_4FeCy_6 + Cl = KaCl + Ka_3FeCy_6.$$

Eigenschaften: Braunrothe, stark glänzende, wasserleere rhombische Prismen, die leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist sind, deren wässrige Lösung Eisenoxydulsalze blau fällt. (Turnbulls Blau.)



$$2\,(Ka_3FeCy_6) + 3\,FeCl_2 = 6\,(KaCl) + Fe_3(FeCy_6)_2$$

Turnbulls Blau.

Setzt man einer Blutlaugensalzlösung behutsam soviel Eisenoxydul- (oder Chlorür-) lösung zu, dass das Salz nicht vollständig zersetzt wird, so entsteht ein bläulich weisser, an der Luft tiefblau werdender Niederschlag von basischem Berliner Blau, welcher, nachdem er ausgezeichnet gut ausgewaschen, in reinem Wasser zu einer vorzüglich schönen, blauen Dinte löslich ist.

Kalium chloricum $KaClO_3$.

Kaliumchlorat.



$$Cl—O—O—OKa.$$

Gewinnung: Das chlorsaure Kalium wird fabrikmässig gewonnen. Chlor wird in eine 60 — 75° warme Lösung von Pottasche geleitet, bis sie gesättigt ist.

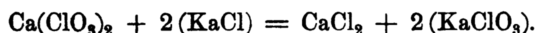


$$3\,(Ka_2CO_3) + 6\,Cl = 5\,(KaCl) + 3\,(CO_2) + KaClO_3.$$

Das auskrystallisirende Salz wird gesammelt. Die KaCl haltende Mutterlauge wird einer frisch bereiteten Lösung von chlorsaurem Calcium (durch Einleiten von Chlor in warme Kalkmilch erhalten) zugesetzt, in welcher Mischung ein Austausch der Bestandtheile vor sich geht; es entsteht $CaCl_2$, welches in der Mutterlauge gelöst bleibt, und $ClKaO_3$, welches der heiss filtrirten Lösung auskrystallisirt.



$$6\,(Ca(OH)_2) + 12\,Cl = 5\,(CaCl_2) + 6\,(H_2O) + Ca(ClO_3)_2.$$



$$Ca(ClO_3)_2 + 2\,(KaCl) = CaCl_2 + 2\,(KaClO_3).$$

Eigenschaften: Farblose, glänzende, luftbeständige, sechsseitige blättrige Krystalle, welche in 16—17 Theilen kaltem, in 3 Theilen kochendem Wasser, auch in 120 Theilen Weingeist (80%) löslich, in Alkohol aber unlöslich sind und beim Erhitzen über 400° in KaCl und O zerfallen (10 g Salz liefern 2,70 L. O), mit brennbaren Körpern gerieben (durch O abgabe) explosibel sind (daher Feuerwerksätze, welche dieses Salz enthalten, nur mit Federfahnen oder Holzpistillen zu mischen sind). Die wässrige Lösung wird durch kein Reagens getrübt (ausser $PtCl_4$ und Weinsteinsäure), Indigolösung wird aber entfärbt.

Erkennung: Beim Uebergiessen mit HCl wird das Salz oder die Lösung gelb gefärbt. und die explosible Gasmischung Euchlorine (Chlor mit Unterchlorsäure) entwickelt; beim Erhitzen für sich wird Sauerstoff abgegeben; mit Schwefel, Kohle, Phosphor, Zucker überhaupt leicht oxydirbaren Substanzen gerieben, erfolgt Explosion.

Prüfung auf KaCl: die wässrige Lösung (1 : 20) darf durch $NAgO_3$ nur wenig getrübt werden;
„ auf Kalksalze: die Lösung darf auch weder durch Am. Ox
„ auf Metalle: noch durch H_2S verändert werden;
„ auf $NKaO_3$: die Lösung des Schmelzrückstandes darf nicht alkalisch reagiren.

Liquor Kalii hypochlorosi ClKaO + Aq.

Eau de Javelle.

Gewinnung: Es wird entweder eine kalte Pottaschelösung (1 + 10) mit Chlor gesättigt



$$2\,(KaCO_3) + H_2O + 2\,Cl = KaCl + 2\,(KaHCO_3) + ClKaO.$$

oder eine klare, kalte Chlorkalklösung mit Pottaschelösung gemischt, und nach dem Absetzen klar abgegossen.

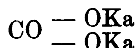


$$CaCl_2O + Ka_2CO_3 = CaCO_3 + KaCl + KaClO$$

Eigenschaften: Das unterchlorigsaure Kalium wirkt, wie alle unterchlorigsauren Salze, sowohl für sich, als auch beim Vermischen mit Säure, in Folge der Chlorexhalirung, stark bleichend, und zerfällt beim Kochen in KaCl und $ClKaO_3$.

Kalium carbonicum Ka_2CO_3.

Neutrales Kaliumcarbonat.



$$CO \begin{array}{l} - OKa \\ - OKa \end{array}$$

Vorkommen: Das kohlensaure Kalium ist in allen Pflanzen und Hölzern enthalten und wird aus diesen durch Auslaugen der

Asche (Pottasche), Eindampfen und Glühen der Masse, behufs Zerstörung organischer Substanzen, erhalten. — Man unterscheidet im Handel Illyrische, Amerikanische (Stein- oder Perlasche) und Russische Pottasche. Sie ist nie rein, sondern enthält KaCl, SKa_2O_4, $SiKa_2O_4$, Fe, Mn, Cu, $CHKaO_3$, CNa_2O_3 und H_2O in wechselnden Mengen, welche jedoch 35% nicht übersteigen dürfen. — In neuerer Zeit werden auch grosse Mengen von Rohpottasche und Kalisalzen überhaupt aus den Stassfurter Abraumsalzen (Carnallit; durch Umsetzen des KaCl mittels H_2SO_4, und Glühen des Ka_2SO_4 mit Kreide und Kohle), aus Schlämpekohle und aus Wollschweisskohle gewonnen.

Eigenschaften: Rohe Pottasche besteht aus weissen, bläulich oder grünlich gefärbten amorphen Massen, welche alkalisch schmecken und reagiren, aus der Luft leicht Feuchtigkeit anziehen, und zum grössten Theil in gleichen Gewichtsmengen kalten Wassers löslich sind.

Erkennung: Beim Uebergiessen mit Säuren findet Brausen statt; wässerige Lösungen werden durch überschüssige Weinsteinsäure gefällt.

Prüfung auf Metalle: eine mit HCl übersäuerte Lösung darf mit H_2S keinen Niederschlag geben.

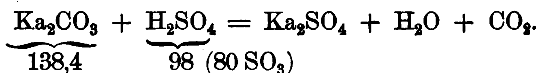
„ auf Natriumsalze: die Weingeistflamme soll nicht gelb gefärbt werden.

NB. Rohe Pottaschen, welche diese beiden Proben aushalten, kommen aber nicht in den Handel,

„ auf H_2O: Pottasche soll beim Eintrocknen und Glühen nicht mehr, als 18% verlieren.

„ auf Gehalt von $CKaO_3$: eine empyrische Probe ist folgende: 10,0 g Pottasche werden in 50,0 g H_2O gelöst, zugesetzt werden 20,0 g NHO_3 (spec. Gew. 1,2); nach beendigter Reaction darf Lackmuspapier nicht geröthet werden,

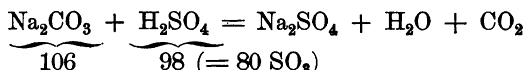
„ eine sodafreie Pottasche kann durch Titriren bestimmt werden.



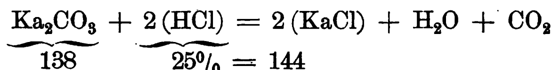
$$\underbrace{Ka_2CO_3}_{138,4} + \underbrace{H_2SO_4}_{98\ (80\ SO_3)} = Ka_2SO_4 + H_2O + CO_2.$$

80 Schwefelsäureanhydrid sättigen 138,4 kohlensaures Kalium. Zur Darstellung einer Normalschwefelsäure mischt man 1020 cc. Wasser mit 60,0 reiner Schwefelsäure und fällt zwei Portionen von je 20 cc. der erkalteten Mischung mit heisser Chlorbaryumlösung, nimmt das Mittel der gewogenen Niederschläge und stellt hiernach die ganze Schwefelsäure im Aequivalent. (Wenn z. B. aus der Rechnung sich ergeben hätte, dass in 20 cc. der Mischung 1,68 SO_3 enthalten wären, so enthalten 1000 cc. 84 SO_3, also 80 : 1000 = 84 : x = 1050

d. h. aus je 1000 cc. der ursprünglichen Mischung müssen 1050 cc. gemacht werden, um eine Säure zu bekommen, welche in jedem Cc. 0,08 SO_3 enthält und von welcher jeder Cc. 0,138 CKa_2O_3 entspricht). Man löst nun eine beliebige Menge Pottasche in Wasser, färbt die Lösung mit Lackmustinktur blau, um den Eintritt der Reaction genau beobachten zu können, und lässt aus einer Bürette, unter Erhitzen der Pottaschelösung zur Austreibung der Kohlensäure, so lange Normalschwefelsäure zu, bis die Lösung zwiebelroth gefärbt erscheint, titrirt die etwa zu viel hinzugelassene Schwefelsäure mit Normalnatronlösung, welche ebenfalls im Aequivalent gestellt ist, zurück, und berechnet nun auf einfache Weise den Procentgehalt. Waren z. B. 5,0 Pottasche zur Prüfung verwandt, 40 cc. Schwefelsäurelösung zur Uebersättigung gebraucht, die überschüssige Schwefelsäure mit 5 cc. Natronlösung zurücktitrirt, so ist 40 — 5 = 35 . 0,138 = 4,83. Wenn in 5,0 roher Pottasche 4,83 reines Salz enthalten sind, so sind in 100 Theilen 96,6% enthalten, denn 5 : 4,83 = 100 : (× = 96,6). Die Normalnatronlösung wird bereitet durch Auflösen von 106,0 reiner, wasserfreier Soda zu 1000 cc.


$$\underbrace{Na_2CO_3}_{106} + \underbrace{H_2SO_4}_{98\ (=80\ SO_3)} = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

Anstatt Schwefelsäure und Sodalösung kann man auch die von der Pharmacopöe vorgeschriebenen Normalflüssigkeiten anwenden (Normalsalzsäure: 146 g Salzsäure (spec. Gew. 1,24) zu 1 Liter aufgefüllt


$$\underbrace{Ka_2CO_3}_{138} + \underbrace{2\,(HCl)}_{25\%\ =\ 144} = 2\,(KaCl) + H_2O + CO_2$$

und Normalalkali (reine verdünnte, farblose, kohlensäurefreie Kalilauge von welcher 15,8 cc. 1 g Oxalsäure sättigen muss). Um das Gesammtalkali sofort in Procenten ausgedrückt zu sehen, wägt man 69 g ($^1/_2$ Molecul entsprechend) Pottasche ab, löst in kochendem Wasser, so dass das Filtrat 500 cc beträgt, misst hiervon 50 cc ab (= 0,69 g Rohpottasche) und titrirt nun wie oben angegeben.

Auch mit dem Will'schen Apparat kann der Gehalt an reinem Salz durch den Verlust der Kohlensäure berechnet werden. Die Berechnung würde hier folgende sein, wenn z. B. 0,8 Pottasche zur Prüfung genommen wären, und die Wägung des Apparates nach geschehener Entwickelung und Vertreibung der Kohlensäure einen Verlust von 0,16 ergeben hätte:

? reines Salz ist in 100 unreinem, wenn
0,8 desselben 0,16 CO_2 abgeben und
44 CO_2 in 138,4 reinem Salz

enthalten sind.

Nun ist der Gehalt an reinem kohlensauren Kalium auf beide angeführte Weisen nicht zu finden, weil die ausgetriebene Kohlensäure nicht allein an Kalium gebunden, sondern auch gewöhnlich kohlensaures Natrium mit vorhanden ist. Man schlägt daher folgendes Verfahren ein. Man löst 100 g Pottasche zu 1 Liter. Man dampft von der Lösung 100 cc. ein, glüht und wiegt. Der Verlust ist Unlösliches und Feuchtigkeit. — 100 cc. werden zur Ermittelung des Gesammtalkali titrirt. — 100 cc. werden nach dem Uebersättigen mit HCl mit $BaCl_2$ gefällt. Das ermittelte $BaSO_4$ mit 0,7477 multiplicirt ergiebt das vorhandene Ka_2SO_4.

10 cc. werden nach geschehener Neutralisirung mit HNO_3 mit Silberlösung titrirt; die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit 0,007457 multiplicirt, ergeben das vorhandene KaCl. —

100 cc. werden kochend mit reiner Weinsäure neutralisirt; genau die gleiche Menge Weinsäure wird alsdann dazugeschüttet, das Ganze zur Trockene gebracht, mit gesättigter Weinsteinlösung aufgeweicht und ausgewaschen. (Man verbraucht ungefähr für je 1 cc der früher verbrauchten HCl in Summa 0,15 g Weinsäure). Die gut ausgewaschene Salzmasse wird in einer Porzellanschale mit Normalalkali auf roth titrirt. Die verbrauchte Anzahl Cc., mit 0,06911 multiplicirt ergeben den Gesammtgehalt an Kalisalzen als kohlensaures Kalium ausgedrückt. Von dieser Zahl ist in Abzug zu bringen die dem Sulfat und dem Chlorid äquivalente Zahl für Carbonat; man findet diese Zahlen durch Multiplikation der Sulfatmenge mit 0,7934, der Chloridmenge mit 0,9268. Der Rest ist in Abzug zu bringen von der ursprünglich gefundenen Gesammtalkalinität ($Ka_2CO_3 + Na_2CO_3$); der neue Rest wird mit 0,7669 multiplicirt und entspricht so der Menge der vorhandenen Na_2CO_3. — Statt der Fällung mit Weinsäure kann man auch nach Ausfällung der H_2SO_4 in 10 cc. das Gesammtkalium mit $PtCl_4$ ausfällen; das gefundene Kaliumplatinchlorid ist durch Multiplikation mit 0,2832 in Ka_2CO_3 umzurechnen.

Prüfung auf CNa_2O_3 qualitativ: mit HCl neutralisirte Lösung darf durch metaantimonsaures Kalium nicht gefällt werden;

„ auf KaHO: eine Lösung, welcher $BaCl_2$-Lösung im Ueberschuss zugesetzt ist, darf nach dem Filtriren (vom $CBaO_3$ und $SBaO_4$) nicht alkalisch reagiren;

„ auf Ka_2S: eine Probe, welcher langsam in einem Reagenzgläschen HCl zugesetzt wird, darf einen im obern Raume befindlichen, mit Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifen nicht bräunen;

„ auf Ca: aus der mit HCl neutralisirten, mit NH_4HO alkalisch gemachten Lösung darf AmOx nichts fällen;

„ auf Al: die wässrige Lösung darf durch NH_4Cl nicht gefällt werden;

Prüfung auf Cy: eine mit HCl neutralisirte Lösung, mit oxydhaltiger Eisenoxydulsalzlösung geschüttelt, darf auf weiteren Zusatz von HCl kein Berliner Blau ausscheiden;

„ auf Fe: eine mit HCl übersäuerte Lösung darf weder durch rothes Blutlaugensalz blau, noch durch Rhodankalium roth gefällt werden;

„ auf SH_2O_4: eine mit NHO_3 übersäuerte Lösung darf durch $BaCl_2$ nicht gefällt werden;

„ auf Cl: eine mit NHO_3 übersäuerte Lösung darf durch $NAgO_3$ nicht gefällt werden;

„ auf SiO_4: eine mit NHO_3 übersättigte Lösung wird bis zur völligen Trockne eingedampft; SiO_4 bleibt beim Wiederauflösen zurück.

Wie bereits im Eingange bemerkt wurde, enthalten rohe Pottaschen diese Verunreinigungen sämmtlich, sind auch von der Pharmocopöe bis zur angegebenen Grenze gestattet.

Kalium carbonicum depuratum.

Gewinnung: Rohe Pottasche wird mit gleichen Theilen Wasser macerirt; von den sich ausscheidenden Verunreinigungen (besonders SKa_2O_4) abcolirt und im blanken eisernen Kessel eingedampft. Ein Kal. carb. bis depurat. erhält man, wenn man die so gewonnene einfach gereinigte Pottasche in gleichem Gewichte Wasser löst, die concentrirte Lösung bis zur Bildung des Salzhäutchens eindampft, sodann bei einer Temperatur von 60—80° zur Krystallisation hingestellt; das sich allmälig ausscheidende Carbonat wird herausgenommen und in eisernen Kesseln getrocknet.

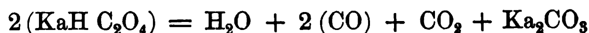
Eigenschaften: Weisses, trockenes, körniges Pulver, welches in gleichen Theilen Wasser beinahe völlig löslich ist. Es soll 90% reines CKa_2O_3 enthalten.

Prüfung auf den Gehalt: 2 g des Salzes müssen 26 cc. Normalsäure zur Sättigung bedürfen; (26 . 0,069 . 50 = 89,7);

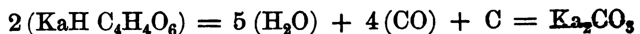
„ auf Metalle und auf SH_2O_4: wie beim vorigen.

Kalium carbonicum purum.

Gewinnung: Glühen von zweifach oxalsaurem oder zweifach weinsteinsaurem Kalium, Ausziehen des Glührückstandes, Filtriren und Eindampfen



$$2\,(KaH\,C_2O_4) = H_2O + 2\,(CO) + CO_2 + Ka_2CO_3$$



$$2\,(KaH\,C_4H_4O_6) = 5\,(H_2O) + 4\,(CO) + C = Ka_2CO_3$$

oder Glühen des Kalimbicarbonats



$$2\,(KaHCO_3) = H_2O + CO_2 = Ka_2CO_3.$$

Eigenschaften: Blendend weisses, trockenes Pulver, welches in gleichen Theilen Wasser völlig löslich ist.

Prüfung hat sich zu erstrecken auf Metalle, schwefelsaures Salz und Chlorverbindungen, wie vorhin angegeben, sowie auf den Gehalt: 2 g des Salzes sollen 27,4 cc. Normalsalzsäure zur Sättigung bedürfen (=95⁰ $_0$).

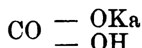
Aufbewahrung aller drei Präparate: in gut verschlossenen Gefässen an trockenen Orten. Für das letztere sind kleine Gläser mit Korkstöpsel und Gummikappen passend.

Eine klare Lösung des reinen Salzes (11 + 20) in destillirtem Wasser, sodass das spec. Gew. der Lösung 1,330 — 134 wird, welche dieselbe Reinheit zeigen soll, wie das Salz selber, ist officinell unter dem Namen

Liquor Kalii carbonici.

Kalium bicarbonicum $KaHCO_3$.

Kaliumbicarbonat.


$$CO \begin{matrix} - OKa \\ - OH \end{matrix}$$

Gewinnung: Man erhält das doppelt kohlensaure Kalium durch Sättigung einer reinen Pottaschelösung mit Kohlensäure und Auskrystallisirenlassen, oder durch Erhitzen einer Pottaschenlösung mit kohlensaurem Ammon, Filtriren und Auskrystallisirenlassen; in beiden Fällen wird es durch Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften: Durchscheinende, farblose, luftbeständige, schiefe Säulen, welche in vier Theilen Wasser löslich, in Weingeist unlöslich sind. Die wässrige Lösung reagirt neutral und lässt beim Sieden Kohlensäure entweichen. Reines Salz hinterlässt 69% Glührückstand und entwickelt bei entsprechender Behandlung 44% CO_2.

Prüfung: wie Kali carbon. pur.

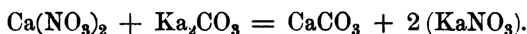
„ auf Ka_2CO_3: 5 g des Salzes werden mit 2 cc. kaltem Wasser übergossen 10 Minuten ruhig hingestellt; das auf 50 cc. verdünnte Filtrat darf auf Zusatz von 2 — 3 Tropfen $HgCl_2$lösung (0,27 g : 10 cc H_2O) nicht rothbraun gefärbt werden.

Kalium nitricum $KaNO_3$.

Kaliumnitrat.

Vorkommen: Der Salpeter efflorescirt an einzelnen Stellen der Erdoberfläche dem Boden aus, so in Ostindien, Aegypten, Un-

garn, woselbst die salpeterhaltige Erde zusammengekehrt, mit Wasser ausgelaugt und die filtrirte Lauge zur Krystallisation gebracht wird. — In Salpeterplantagen werden organische (stickstoffhaltige) Körper unter Zusatz von Kalkerde zum Faulen gebracht und nach Beendigung des Entmischungsprocesses ausgelaugt. Es zersetzen sich stickstoffhaltige Körper bei der Fäulniss gewöhnlich in Ammoniak und Wasser; bei Gegenwart starker Basen wird jedoch das Ammoniak durch den Ozongehalt der Luft in salpetrige resp. Salpetersäure übergeführt, welche sich mit den Basen verbindet. Die durch Auslaugen erhaltene Lösung von salpetersaurem Calcium wird durch kohlensaures Kalium (durch Zufügen von Holzasche) in Salpeter umgesetzt.

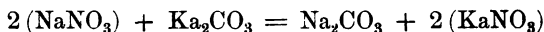


$$Ca(NO_3)_2 + Ka_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,(KaNO_3).$$

Da nicht reine Kalkerde angewendet wird, sondern Bauschutt, Mergel, Holzasche, so sind auch natürlich noch andere Basen vorhanden, welche an der Zersetzung theilnehmen, und im rohen Salpeter immer wiedergefunden werden. — In feuchten Ställen (Faulen von Dünger) wird ebenfalls Salpeter an den Wänden und Mauern gebildet. — Endlich findet sich salpetersaures Kalium in vielen Trinkwässern.

Nach **Müntz** und **Schlösing** würde die Oxydation des Stickstoffes durch Bakterien vermittelt; **Pasteur** soll es gelungen sein, dieselben in Ammon-, Mineralsalz- und Gartenerdehaltigem Wasser zu züchten; Chloroformdämpfe heben ihre Wirksamkeit auf, desgleichen Hitze und Trockenheit. Dies erklärt Manches. Ist der Boden reich an organischen Stoffen, so tritt zunächst Schimmelbildung auf, welche die Salpeterbildung so lange verhindert, bis der Schimmelpilz zu Grunde gegangen ist und das eigentliche Salpeterferment in Wirksamkeit treten kann; daher die Schädlichkeit der zu starken Düngung mit Stallmist. Im nassen Boden kommt das Ferment nicht zur Geltung, weil der Sauerstoff der Luft fehlt; es tritt aber sofort in Wirksamkeit, wenn drainirt und dadurch Platz für den Zutritt der Luft geschaffen wird.

Gewinnung: Man erhält Kalisalpeter durch Umsetzung des Natron- (Chili-) Salpeters mittelst Pottasche.



$$2\,(NaNO_3) + Ka_2CO_3 = Na_2CO_3 + 2\,(KaNO_3)$$

oder auch durch Umsetzung mittelst Chlorkalium (aus Abraumsalzen)



$$NaNO_3 + KaCl = NaCl + KaNO_3.$$

Da sowohl Na_2CO_3, als auch NaCl weit weniger löslich in Wasser sind, als Salpeter, so werden beim Abdampfen jene Salze auch früher ausgeschieden und aus der Flüssigkeit entfernt, welche sodann unter Umrühren eingedampft wird. Die Reinigung des

Salpeters kann geschehen dadurch, dass man die Krystalle in einen Deplacirungskegel bringt und mit gesättigter Salpeterlösung übergiesst; diese kann natürlich keinen Salpeter mehr lösen, sie löst aber fremde Beimengungen, vorzugsweise NaCl und KaCl. Erdsalze werden aus rohem Salpeter entfernt durch Fällung derselben aus wässriger Lösung (1 + 2,5) mittelst reiner Pottaschenlösung als kohlensaure Salze. Ueberschüssig zugesetzte Pottasche muss durch NHO_3 wieder abgestumpft werden. — Ein sehr zartes Pulver wird erhalten durch Fällung einer Salpeterlösung mit Weingeist.

Eigenschaften: Farblose, luftbeständige, rhombische Prismen, welche scharf bitter, dabei kühlend schmecken, in drei Theilen kaltem und in weniger als der Hälfte kochendem Wasser zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit löslich, in Alkohol sehr wenig löslich sind. Kochsalz erhöht die Löslichkeit des Salpeters. Die Krystalle schmelzen bei 350° und verpuffen auf Kohle mit violetter Flamme; noch stärkeres Verpuffen findet beim Erhitzen mit leicht oxydirbaren Körpern statt (Schiesspulver)



$$2(NO_3Ka) + S + 3C = Ka_2S + 3(CO_2) + 2N.$$

Erkennung: Ausser der oben genannten Eigenthümlichkeit wird in Lösungen Kalium durch Weinsäure und $PtCl_4$, Salpetersäure, nach Zusatz von SH_2O_4, durch ihre specifischen Reagentien nachgewiesen.

Prüfung auf Metalle: die wässrige Lösung (1 : 20) muss neutral sein und darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser,

„ auf H_2SO_4: noch durch $Ba(NO_3)_2$,

„ auf Cl: noch durch $AgNO_3$ sichtbar verändert werden.

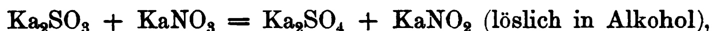
Zur Prüfung des rohen Salpeters auf seinen Gehalt an reinem Salze existiren eine zahllose Menge technischer Untersuchungsmethoden, von denen jedoch keine auf unbedingte Zuverlässigkeit Anspruch machen kann. Die meisten dieser Methoden gründen sich auf die Löslichkeitsverhältnisse des Salpeters bei gewissen Temperaturen. Die von Riffault vorgeschlagene Methode, deren Grundzüge vorhin bei der Reinigung des Salpeters bereits mitgetheilt sind, findet in Frankreich vorzugsweise Anwendung. Es wird eine gewogene Menge käuflichen Salpeters (40,0) 10—15 Minuten lang mit (50,0) gesättigter, reiner Salpeterlösung geschüttelt und filtrirt; der auf dem Filter befindliche Salpeter wird noch mit (25,0) gesättigter Lösung deplacirt, sodann getrocknet und gewogen — der Verlust beträgt die fremden Salze. (Vom Salpetergehalt sind 2% abzuziehen, welche beim Arbeiten aus der gesättigten Lösung

zurückbleiben.) Ein Gehalt an Natronsalzen ist quantitativ nur durch die chemische Analyse zu bestimmen und negativ zu berechnen. (Kalium als Kaliumplatinchlorid ausfällen.)

Kalium nitrosum $KaNO_2$.

Kaliumnitrit.

Man schmelzt schwefeligsaures und salpetersaures Kalium und zieht die Schmelze mit Weingeist aus:

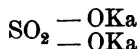


$$Ka_2SO_3 + KaNO_3 = Ka_2SO_4 + KaNO_2 \text{ (löslich in Alkohol)},$$

Man erhält es auch durch Zusammenschmelzen von Salpeter mit Blei, wobei das letztere oxydirt wird; die Schmelze wird ausgezogen und eingedampft.

Kalium sulfuricum Ka_2SO_4.

Neutrales Kaliumsulfat.



$$SO_2 \begin{array}{l} -OKa \\ -OKa \end{array}$$

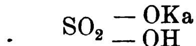
Gewinnung: Das schwefelsaure Kalium wird ausschliesslich als Nebenproduct bei vielen Arbeiten in chemischen Fabriken erhalten und sehr rein in den Handel gebracht. Die Hauptmenge desselben geht aus den Stassfurter Abraumsalzen hervor. (Zersetzen des Sylvin (KaCl) mit Schwefelsäure).

Eigenschaften und Erkennung: Luftbeständige, weisse sehr harte Prismen, welche in 9 Theilen kaltem, in 4 Theilen heissem Wasser löslich, in Weingeist unlöslich sind. Weinsäure, Platinchlorid (Ka), sowie Chlorbaryum fällen die Lösungen.

Prüfung auf überschüssige Säure: die wässrige Lösung soll neutral reagiren.
„ auf Metalle: die wässrige Lösung (1 : 20) darf weder durch NH_4HS,
„ auf Ca: noch durch Am Ox,
„ auf Cl: noch durch $AgNO_3$ sichtbar verändert werden;
„ auf Salze der Erdmetalle: CKa_2O_3 soll Lösungen nicht fällen.
„ auf Natronsalze: an dem Ohre eines Platindrahtes in eine Flamme gebracht, darf dieselbe nicht anhaltend gelb gefärbt erscheinen.

Kalium bisulfuricum $KaHSO_4$

Saures Kaliumsulfat.



$$SO_2 \begin{array}{l} -OKa \\ -OH \end{array}$$

Das zweifach schwefelsaure Kalium ist ebanfalls Nebenproduct chemischer Fabriken. Es bildet monoklinometrische Kry-

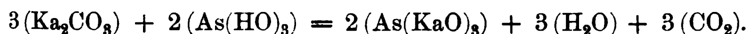
stalle und ist sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen geht es über in das neutrale Salz, während Schwefelsäure entweicht.

Liquor Kalii silisici Ka_2SiO_3.

Kieselsaures Kalium ist in sehr vielen Silicaten und Glasarten enthalten. Die Lösung desselben, das Kaliwasserglas, wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Quarz, Pottasche und Kohle, Auskochen dieser Schmelze mit Wasser und Concentriren durch Eindampfen.

Liquor Kalii arsenicosi $As(OKa)_3$.

(1) Arsenigsäureanhydrid und (1) reine Pottasche werden mit einer kleinen Menge (1) Wasser gekocht, bis eine klare Lösung entsteht, welcher noch (40) Wasser zugesetzt wird; nach völligem Erkalten der Mischung wird ferner soviel Wasser resp. Spir. Melissae comp. zugesetzt, dass 100 Theile der Lösung 1 Theil arsenigsaures Kalium enthalten. (Solutio arsenicalis Fowleri).



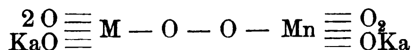
$$3(Ka_2CO_3) + 2(As(HO)_3) = 2(As(KaO)_3) + 3(H_2O) + 3(CO_2).$$

Die klare Flüssigkeit ist stark giftig und muss streng abgeschlossen von den übrigen Arzneikörpern aufbewahrt werden.

Prüfung auf Gehalt: 5 g mit 20 cc. Wasser, 1 g krystallisirter reiner Soda und etwas Stärkelösung vermischt, verbrauchen 10 cc. $^1/_{10}$ Jodlösung (12,7 g J, und 18 g KaJ : 1 L.) ohne bleibende Färbung; erst der folgende 0,1 cc. darf bleibende Bläuung bewirken.

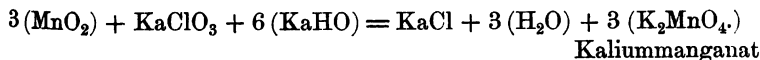
Kalium hypermanganicum $Ka_2Mn_2O_8$.

Kaliumpermanganat.



$$\begin{matrix} 2\,O \\ KaO \end{matrix} \equiv M - O - O - Mn \equiv \begin{matrix} O_2 \\ OKa \end{matrix}$$

Gewinnung: Das übermangansaure Kalium wird aus mangansaurem Kalium durch einfache Zersetzung mittelst Wasser erhalten. Behufs Darstellung des Letztgenannten werden (4) Braunstein, ($3^1/_2$) chlorsaures Kalium und (5) Aetzkali mit sehr wenig Wasser digerirt, die Mischung wird eingetrocknet, geglüht (1 Stunde lang); der Glührückstand wird mit grösseren Quantitäten Wasser ausgezogen, der Auszug nach dem Absetzen durch Glas filtrirt und bei möglichst niedriger Temperatur zur Krystallisation gebracht.



$$3(MnO_2) + KaClO_3 + 6(KaHO) = KaCl + 3(H_2O) + 3(K_2MnO_4.)$$

Kaliummanganat

$$3(Ka_2MnO_4) + 3(H_2O) = \underset{\text{Superoxydhydrat}}{MnH_2O_3} + 4(KaHO) + Ka_2Mn_2O_8.$$

Eigenschaften: Braunrothe, nadelförmige oder prismatische Krystalle, welche in 16 Theilen kaltem, in 3 Theilen heissem Wasser, auch in Weingeist löslich sind. Die Lösungen wirken heftig oxydirend und werden deshalb bei entsprechender Berührung mit oxydirbaren Körpern entfärbt. Oxalsäure wird zu H_2O und CO_2 reducirt:

$$\underset{\substack{\text{Oxalsäure}\\630}}{5(C_2H_2O_4, 2\,H_2O)} + \underset{316}{Ka_2Mn_2O_8} + 3(H_2SO_4) = Ka_2SO_4 + 2(MnSO_4) +$$
$$+ 8(H_2O) + 10(CO_2)$$

es muss mithin jeder cc. Manganlösung (0,316 : 1 L.) von 1 cc. Oxalsäurelösung (0.63 : 1 L., mit H_2SO_4 angesäuert) entfärbt werden. (Benutzung zur Desinfection, zur Bestimmung organischer Substanzen im Trinkwasser, zur Bestimmung des Eisengehaltes in Erzlösungen etc. etc.) Verdünnte Lösungen (Chamäleonlösung werden allmälig braun unter sehr langsamer Ausscheidung von Hyperoxydhydrat.

Erkennung: Kleinste Mengen dieses Salzes werden von Wasser zu purpurrothen Flüssigkeiten gelöst; mit brennbaren Körpern gerieben, rufen sie Entzündung hervor; mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure übergossen entwickeln sie Ozon, welches in brennbare Flüssigkeiten (Weingeist, Aether) geleitet, diese entzündet.

Prüfung: 0,5 des Salzes mit 2 g Weingeist und 25 cc. Wasser zum Sieden erhitzt müssen ein farbloses Filtrat geben, welches weder durch $BaCl_2$ (H_2SO_4) noch durch $AgNO_3$ (Cl) getrübt, noch auch nach Zusatz von Zn und verdünnter H_2SO_4 durch Jodzinkstärkelösung blau gefärbt werden darf. (NHO_3 hezw. NHO_2.)

Aufbewahrung: In Gefässen, welche mit Glasstöpseln verschlossen sind.

Kalium chromicum Ka_2CrO_4.

Neutrales Kalium(mono)chromat.

$$\begin{matrix} O = \\ O = \end{matrix} Cr \begin{matrix} - OKa \\ - OKa \end{matrix}$$

Gewinnung: Das gelbe chromsaure Kalium wird durch Zersetzung des rothen chromsauren Kalium mit (der Hälfte) Pottasche, Filtriren der Lösung und Krystallisirenlassen, erhalten.

$$\underset{294}{Ka_2Cr_2O_7} + \underset{138}{Ka_2CO_3} = 2(Ka_2CrO_4) + CO_2.$$

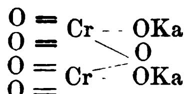
Eigenschaften: Gelbe, luftbeständige Rhomben, welche in

2 Th. Wasser löslich, in Weingeist unlöslich sind; die Lösung reagirt alkalisch.

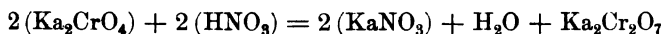
Prüfung auf SKa_2O_4: die wässrige Lösung darf nach geschehenem Ansäuern mit NHO_3 durch $BaCl_2$ nicht gefällt werden.

Kalium bichromicum $Ka_2Cr_2O_7$.

Kaliumdichromat.



Gewinnung: Fabrikmässig durch Schmelzen von gemahlenem Chromeisenstein (Cr_2O_3, FeO), Kalk und Pottasche, wobei neben Eisenoxyd und Silikaten Kalium- und Calciumchromat entstehen. Die Schmelze wird mit Kaliumsulfatlösung ausgezogen, um auch das Calciumchromat in Kaliumchromat überzuführen. Die vom ausgeschiedenen Calciumsulfat abgelassene Flüssigkeit wird concentrirt und mit Salpetersäure höher oxydirt:



$$2(Ka_2CrO_4) + 2(HNO_3) = 2(KaNO_3) + H_2O + Ka_2Cr_2O_7$$

(Unter Zusammenlagerung von 2 Mol. der Säure wird 1 Mol. Wasser ausgeschieden.)

Eigenschaften: Prächtig dunkelrothe, luftbeständige, vierseitige Tafeln oder Säulen, welche ohne Zersetzung schmelzen, löslich in (10) Wasser, unlöslich in Weingeist sind; die wässrige Lösung reagirt sauer; beim Erhitzen für sich und mit SH_2O_4 wird Sauerstoff entwickelt.

Erkennung: Die Schwermetalle und Metalle der alkalischen Erden geben mit chromsauren Salzen Niederschläge, welche meist eigenthümlich gefärbt sind und auch als Malerfarben Verwendung finden; salpetersaures Silber- und Quecksilbersalz fällt die Lösungen roth. Beim Erhitzen mit HCl wird die Flüssigkeit grün gefärbt; ebenso wird beim Erhitzen vor dem Löthrohr die Phosphorsalzperle grün. Auf Platinblech, mit Salpeter und einem Tropfen NHO_3 erhitzt, resultirt eine Schmelze, welche in Wasser gelöst, alle Reactionen der chromsauren Salze liefert. H_2S fällt Chromsalzlösungen ($Cr(OH)_3$ neben S); NH_4HS fällt reines Hydroxyd.

Kalium aceticum $C_2H_3KaO_2$.

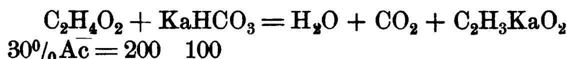
Kaliumacetat.



CH_3 CO — OKa.

Gewinnung: Doppelt kohlensaures Kalium wird in erwärmte, verdünnte Essigsäure eingetragen bis zur Neutralisation; die neutra-

lisirte Lösung wird zur Trockne eingedampft und schnell in trockne, warme Gläser gefüllt.



$$C_2H_4O_2 + KaHCO_3 = H_2O + CO_2 + C_2H_3KaO_2$$
$$30\%\,\overline{Ac} = 200 \quad 100$$

Eigenschaften: Sehr weisses, krystallinisches, hygroskopisches Pulver, welches in 25 Theilen Wasser und in 2 Theilen Weingeist zu einer schwach alkalischen Flüssigkeit löslich ist. Die wässrige Lösung mit einem spec. Gewicht von 1,176 — 1,180 ist der officinelle Liquor kalii acetici, welcher 34 % Acetat enthält.

Erkennung: Weinsäure fällt aus concentrirter Lösung weisses Bitartrat, Eisenchlorid färbt Lösungen tiefdunkelroth (Essigsäure).

Prüfung auf Metalle: H_2S und NH_4HS dürfen Lösungen nicht fällen;
„ auf SH_2O_4: BaCl darf Lösungen nicht trüben;
„ auf Cl: $NAgO_3$ darf Lösungen nur sehr geringe trüben.

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen an möglichst trockenen Orten.

Kalium bioxalicum $C_2HO_4Ka + H_2O$.

Saures Kaliumoxalat


CO — OKa
|

CO — OH.

Vorkommen: Frei und an Basen gebunden in vielen Oxalis-, Rumex- und Rheumarten.

Gewinnung: Erwärmte Pottaschenlösung wird mit Oxalsäure neutralisirt und dann nochmal so viel Oxalsäure in der Flüssigkeit gelöst, als zur Neutralisation verbraucht wurde; die filtrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften: Luftbeständige, durchscheinende, vierseitige Prismen, in 14 Theilen Wasser zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit löslich, giftig; die Lösung fällt aus Ca-, Ba-, Str-, Pb- und Ag-Lösungen weisse, in NHO_3 lösliche Niederschläge.

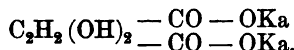
Erkennung: Ausser den genannten Eigenthümlichkeiten zerfallen die Krystalle beim Erhitzen in Ka_2CO_3 und CO, welches brennbar ist.

Prüfung auf SH_2O: der Rückstand, welcher beim Glühen des Salzes auf einem Platinblech bleibt, darf, in H_2O gelöst, und mit NHO_3 übersäuert, mit $BaCl_2$ keinen Niederschlag geben.

Aufbewahrung: Vorsichtig und getrennt von anderen Medicamenten.

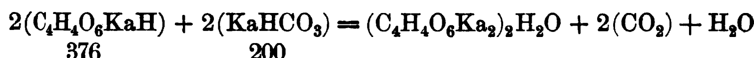
Kalium tartaricum $(C_4H_4O_6Ka_2)_2 + H_2O$.

Neutrales Kaliumtartrat. Dikaliumtartrat.



$$C_2H_2(OH)_2 \begin{matrix} -CO-OKa \\ -CO-OKa. \end{matrix}$$

Gewinnung: Heisse Weinsteinlösung wird mit Kaliumbicarbonat neutralisirt und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht.



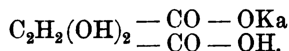
$$\underset{376}{2(C_4H_4O_6KaH)} + \underset{200}{2(KaHCO_3)} = (C_4H_4O_6Ka_2)_2H_2O + 2(CO_2) + H_2O$$

Eigenschaften: Farblose, durchscheinende, rhombische Säulen, welche in 0,75 Theilen kaltem und in 0,5 Theilen heissem Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit löslich, in Weingeist unlöslich sind. Die Lösungen werden durch Säuren und saure Säfte gefällt; ferner durch Ca-, Ba- und Pb-Salze, deren Niederschläge in NHO_3 löslich sind.

Prüfung auf Metalle: die wässerige Lösung (1:20) darf weder durch NH_4HS,
„ auf Ca: noch durch AmOx,
„ auf Metalle: noch, nach dem Ansäuren mit HCl, durch H_2S,
„ auf SH_2O_4: oder durch $Ba(NO_3)_2$ sichtlich verändert werden;
„ auf Cl: nach dem Ansäuern mit NHO_3 darf $NAgO_3$ kaum Opalisiren bewirken;
„ auf Stickstoffverbindungen: beim Erhitzen mit NaOH darf Ammoniak nicht entwickelt werden.

Tartarus depuratus $C_4H_5O_6Ka$.

Saures Kaliumtartrat. Kaliumbitartrat. Monokaliumtartrat.



$$C_2H_2(OH)_2 \begin{matrix} -CO-OKa \\ -CO-OH. \end{matrix}$$

Gewinnung: Der rohe Weinstein, welcher sich beim Lagern des Weines aus diesem an den Fasswänden absetzt (in Folge bei fortschreitender Gährung zunehmenden Alkoholgehaltes) wird in kochendem Wasser gelöst, mit Kohle und Eiweiss nach einander behandelt, filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Der krystallisirte Weinstein wird durch Behandeln mit verdünnter HCl (1:10) vom Kalk befreit und von anhängender HCl durch Abspülen mit Wasser in einem Zuckerhuttrichter, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Chlorreaction mehr giebt. In grösseren Fabriken wird die entfärbte und geklärte Weinsteinlösung, nachdem sie mit HCl versetzt worden, unter Umrühren eingedampft; der sich abscheidende Rahm wird mit Krücken herausgenommen und mit der Centrifugal-

maschine getrocknet. Eine andere Methode der Reinigung des Weinsteins vom Kalk ist die, dass jener unter Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss in Wasser gelöst, die Lösung vom weinsauren Kalk abgegossen und nun mittelst HCl gefällt wird; das Abwaschen der HCl geschieht, wie oben angegeben.

Ein chemisch reiner Weinstein wird erhalten durch Sättigen von chemisch reiner Weinsäure mit reinem Kaliumcarbonat, Zusatz von nochmals so viel Weinstein, wie schon verbraucht wurde und Auskrystallisirenlassen. (Sehr theuer!)

Eigenschaften: Weisse, harte, rhombische Säulen, welche halbdurchsichtig, in 18 Theilen heissem, in 210 Theilen kaltem Wasser bei 17° löslich, in Weingeist unlöslich sind, von Aetzkalilauge, Ammoniak- und Pottaschelösung vollständig gelöst werden; das Pulver muss blendend weiss und locker sein und angenehm säuerlich schmecken, beim Erhitzen Geruch nach Caramel entwickeln. Die wässrige Lösung wirkt optisch rechtsdrehend.

Prüfung auf Metalle: der Weinstein darf beim Uebergiessen mit H_2S sich nicht färben; eine Lösung desselben in Salmiakgeist darf durch NH_4HS nicht gefällt werden;

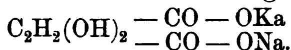
„ auf SH_2O_4: eine mit NHO_3 versetzte wässrige Lösung soll durch $BaCl_2$ gar nicht und

„ auf Cl: durch $NAgO_3$ nur sehr geringe getrübt werden;

„ auf Ca: wenn 1 g des Weinsteins mit 5 g verdünnter Essigsäure unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde hingestellt, dann mit 25 g Wasser vermischt und filtrirt wird, so darf das Filtrat auf Zusatz von 8 Tropfen gelöstem oxalsaurem Ammons innerhalb einer Minute keine Veränderung zeigen. (Hiermit wird $^1/_4$ pCt. weinsteinsaurer Kalk bestimmt verworfen, die geringe Menge von $^1/_6$ pCt. aber gestattet.)

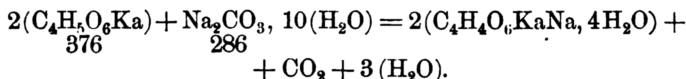
Tartarus natronatus $C_4H_4O_6KaNa + 4(H_2O)$.

Natrium-Kaliumtartrat. Seignettesalz.



$$C_2H_2(OH)_2 \begin{matrix} -CO-OKa \\ -CO-ONa. \end{matrix}$$

Gewinnung: Weinstein und Soda, beide ganz rein und in der berechneten Menge, werden in heissem Wasser gelöst; die Lösung wird filtrirt, eingedampft und zur Krystallisation hingestellt:



$$2(\underset{376}{C_4H_5O_6Ka}) + \underset{286}{Na_2CO_3, 10(H_2O)} = 2(C_4H_4O_6KaNa, 4H_2O) +$$
$$+ CO_2 + 3(H_2O).$$

Eigenschaften: Rhomboedrische, 6—12-seitige, durchsichtige Säulen, welche in 1,5 Theilen kaltem, in 0,33 Theilen heissem Wasser löslich, in Weingeist unlöslich sind.

Prüfung: wie Tartarus depuratus.

Tartarus boraxatus.

Natrium-Kalium-Boryltartrat.

Gewinnung: Der Boraxweinstein (wohl zu unterscheiden vom Borsäureweinstein, dem Crême de tartre soluble der Franzosen) wird erhalten, wenn kalkfreier Weinstein (5) einer heissen Boraxlösung (2 + 20) zugesetzt, und die filtrirte Lösung soweit eingedampft wird, bis das Salz mit den Händen herausgenommen werden kann, dann in Kuchen geformt, getrocknet und zerrieben wird.

In die Weinsteinsäure tritt Boryl ein (B'O), das Radikal der Borsäure unter Abscheidung von Wasser, und bildet mit jener die Borweinsteinsäure, welche jedoch isolirt noch nicht bekannt ist. Je nachdem nun 1 oder 2 Atome Borsäure für 1 oder 2 Atome Wasser eintreten, wird Mono- resp. Diborsäure gebildet, von welchen die erstere zwei-, die letztere einbasisch ist. Der Boraxweinstein ist hiernach monoborsaures Natrium-Kalium mit saurem monoborsaurem Kalium, während der Borsäureweinstein ausschliesslich die letztgenannte Verbindung ist ($C_4H_4O_6(B'O)Ka.$).

Eigenschaften: Weisses, sauer schmeckendes, höchst hygroscopisches Pulver, welches in gleichen Theilen Wasser löslich ist, beim Erhitzen sich stark aufbläht und brenzliche Dämpfe entwickelt; der Glührückstand, in eine farblose Flamme gebracht, färbt diese grün. Aus wässriger Lösung scheiden starke Säuren $BO(OH)_3$ ab. — Weingeist entzieht dem Präparate Wein- und Borsäure.

Prüfung auf Metalle: die wässrige Lösung soll weder durch H_2S, noch durch NH_4HS gefällt werden;
„ auf NH_4HO: beim Erwärmen mit NaHO dürfen Ammondämpfe nicht entwickelt werden;
„ auf Cl, H_2SO_4 und Ca: wie bei Tartarus depurat.

Aufbewahrung: In sehr gut verschlossenen Gläsern an möglichst trockenen Orten.

Tartarus ferratus.

Ferrosum-Kaliumtartrat.

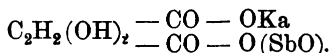
Gewinnung: Der Eisenweinstein wird erhalten durch andauerndes Erwärmen einer Mischung von (1) Eisenfeilspänen und (5) Weinsteinpulver mit soviel Wasser, dass stets eine breiige Masse bleibt; sobald die homogene Mischung eine schwarze Farbe angenommen und ein herausgenommenes Theilchen sich fast vollständig in Wasser zu einer schwarz-grauen Flüssigkeit löst, wird die Masse zur Trockene verdampft und in Pulver oder Kugeln (Stahlkugeln) verwandelt.

Ein ziemlich reines Präparat wird erhalten durch Digeriren von frisch gefälltem $Fe_2(OH)_6$ (aus 100 Th. schwefelsaurer Eisenoxydlösung) mit (28 Th.) kalkfreiem Weinstein bis zur Lösung; die Lösung wird auf Glasplatten gestrichen und bei Lichtabschluss getrocknet.

Eigenschaften: Schmutziggraues, allmälig braun werdendes Pulver, welches beim Glühen unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruches verbrennt und einen alkalisch reagirenden Rückstand hinterlässt; das Pulver soll in 16 Theilen kaltem Wasser löslich sein, ohne einen erheblichen Rückstand zu hinterlassen. Die Lösung wird durch beide Blutlaugensalzlösungen nur nach Zusatz von HCl gefällt; Aetzlaugen fällen $Fe_2(HO)_6$ nur beim Erhitzen. Die chemische Constitution ist nicht genau bekannt.

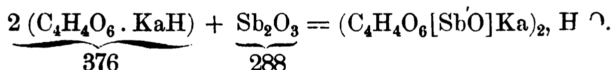
Tartarus stibiatus $(C_4H_4O_6(SbO)Ka)_2 + H_2O$.

Antimonylkaliumtartrat. Brechweinstein.



$$C_2H_2(OH)_2 \begin{matrix} -CO-OKa \\ -CO-O(SbO). \end{matrix}$$

Gewinnung: Der Brechweinstein wird erhalten durch Kochen von (4) Antimonoxyd mit (5) reinem Weinstein und (48) Wasser. Die Lösung wird zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle werden mit (15) Wasser macerirt, welches etwa beigemengten Weinstein ungelöst lässt. Die filtrirte Lösung wird entweder von Neuem zur Krystallisation gebracht, oder nur soweit eingedampft, dass in 4 Theilen der Lösung 1 Theil Brechweinstein enthalten ist, und sodann mit dem 3fachen Volum (90%) Alkohol gefällt. (Die Brechweinsteinlösung ist dem Alkohol zuzugiessen.) Das gesammelte und getrocknete Pulver ist krystallwasserfrei, daher etwas stärker wirkend, als der präparirte Brechweinstein. Die ganze Operation ist in porcellanenen oder blank gescheuerten kupfernen Gefässen vorzunehmen.



$$\underbrace{2\,(C_4H_4O_6 . KaH)}_{376} + \underbrace{Sb_2O_3}_{288} = (C_4H_4O_6[SbO]Ka)_2, H_2O.$$

Der Brechweinstein ist aufzufassen als Weinstein, in welchem 1 Mol. H durch das einwerthige Radikal SbO, Antimonyl, vertreten ist. Durch Fällung der wässrigen Lösung mit Salzen der Erd- und Schwermetalle entstehen Niederschläge, welche als Brechweinstein zu betrachten sind, in welchem das Kalium durch ein anderes Metall ersetzt ist, so $C_4H_4O_6(SbO)Ag$, Silberantimonyltartrat, $(C_4H_4O_6[SbO])_2Pb$, Bleibrechweinstein u. s. w. Andererseits vermag für das Radikal SbO auch AsO, BiO, BoO u. s w. einzutreten.

Eigenschaften: Durchsichtige, farblose rhombische Octaeder oder ein blendend weisses, krystallinisches Pulver, welches ekelhaft süss metallisch schmeckt, in Weingeist unlöslich, in 17 Theilen kaltem, in 2 Theilen heissem Wasser zu einer ganz schwach sauer reagirenden Flüssigkeit löslich ist, beim Erhitzen unter Entwickelung eigenthümlicher Dämpfe verkohlt, ein Gemisch von C, CKa_2O_3 und Sb zurücklassend.

Erkennung: Brechweinstein vor dem Löthrohr auf Kohle wird reducirt und giebt ein sprödes Metallkorn. Eine wässrige Lösung wird durch NH_4HO, CKa_2O_3 und CNa_2O_3 gefällt, nicht aber durch Bikarbonate; Mineralsäuren veranlassen ebenfalls Niederschläge basischer Salze. Aus einer sauren, wässrigen Lösung fällt H_2S rothes Sb_2S_3; im Marsh'schen Wasserstoff-Apparat wird Antimonwasserstoffgas entwickelt, welches die bekannten Reactionen zeigt (vide Stibium).

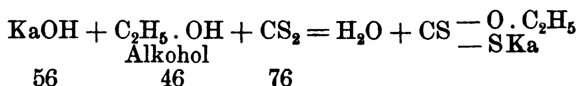
Prüfung auf Weinstein: Löslichkeit in 17 Theilen Wasser; darf beim Uebergiessen mit Sodalösung nicht CO_2 entwickeln;
- „ auf SH_2O_4: eine mit Weinsteinsäure versetzte, wässrige Lösung soll durch $BaCl_2$ nicht getrübt werden,
- „ auf Cl: ebensowenig darf eine solche Lösung durch $NAgO_3$ getrübt werden,
- „ auf Ca: auch Am $\overline{Ox}$ soll dieselbe nicht fällen;
- „ auf Cu: eine mit Essigsäure versetzte wässrige Lösung soll durch Ferrocyankalium nicht gefällt werden;
- „ auf Metalle überhaupt: eine Lösung von 1 : 4000 soll von H_2S nur schwach gebräunt werden; erst nach Zusatz von einigen Tropfen HCl entstehe ein rother Niederschlag von Sb_2Cl_3
- „ auf As: eine salzsaure Lösung soll nach Zusatz einer kleinen Menge Zinnchlorürs nicht gebräunt werden;
- „ auf As: 0,5 g in 10 g HCl gelöst, mit 2 Tropfen frisch gesättigtem H_2Swasser vermischt, gebe eine vollkommen klare Lösung, aus welcher auch nach vier Stunden gelbes As_2S_3 nicht abgeschieden werde.

Aufbewahrung: Vorsichtig, von anderen, nicht giftigen Arzneimitteln getrennt.



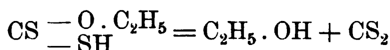
Kaliumxanthogenat $CS\begin{smallmatrix}-O\,.\,C_2H_5\\-S\,Ka.\end{smallmatrix}$

Gewinnung: Man löst 10 Th. Aetzkali in 30 Th. absolutem Alkohol, vermischt mit 15 Th. Schwefelkohlenstoff und stellt zum Krystallisiren bei Seite:



$$\underset{56}{KaOH} + \underset{\underset{46}{Alkohol}}{C_2H_5 . OH} + \underset{76}{CS_2} = H_2O + CS\begin{smallmatrix}-O\,.\,C_2H_5\\-S\,Ka\end{smallmatrix}$$

Eigenschaften: Farblose, seidenglänzende Nadeln, welche leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether sind. Die wässrige Lösung zerfällt beim Erhitzen in Aethylalkohol, sulfocarbonsaures Kalium (Ka_2SC_3), H_2S und CO. Mineralsäuren scheiden aus der wässrigen Lösung Xanthogensäure (Aethylthiocarbonsäure) ab, welche bei mässiger Wärme in Aethylalkohol und Schwefelkohlenstoff zerfällt:



$$CS \begin{matrix} -O.C_2H_5 \\ -SH \end{matrix} = C_2H_5.OH + CS_2$$

Natrium,

zuerst rein dargestellt 1807 von Davy.

Na = 23 (Aequivalentgewicht 23).

Vorkommen: Das Natrium bildet, neben Kalium, die Grundlage vieler Feldspathgesteine, aus welchen es beim Verwittern der Ackerkrume einverleibt wird und aus dieser theils in die Vegetabilien übergeht, theilweise aber von der Feuchtigkeit des Bodens gelöst, diesen durchdringt und von Gewässern und Flüssen dem Meere zugeführt wird, in welchem es als Kochsalz zu 3 % vorkommt. Ueberhaupt findet sich Natrium an Chlor gebunden am häufigsten. (Steinsalzlager, Salzseen, Efflorescenzen des Bodens von Kochsalz; ferner als Salpeter; Tinkallager.)

Gewinnug: Wie Kalium.

Eigenschaften: Auf frischem Schnitte silberweiss, weicher als Kalium, schmilzt bei 95°, zersetzt H_2O ohne Feuererscheinung. Spec. Gew. 0,972. Alle Natriumverbindungen färben die Weingeistflamme gelb.

Na_2O Natriumoxyd und NaHO Natriumhydroxyd

entsprechen genau den betreffenden Kaliumverbindungen.

Natrium hydricum NaHO.

Aetznatron. Seifenstein.

Nebenprodukt der Sodafabrikation. Man laugt die rohe ätznatronhaltige Soda mit warmem Wasser aus, concentrirt zum spec. Gew. 1,5, wobei sich NaCl, Na_2SO_4 und Na_2CO_3 ausscheiden, und die Lösung roth wird, von der Vereinigung von Na_2S und FeS_4. Die abgelassene Rothlauge wird erhitzt und ihr 3 % Natronsalpeter (vom erhofften NaHO) zugesetzt, welcher Na_2S und nie fehlendes NaCy zersetzt unter Entwickelung von NH_3:

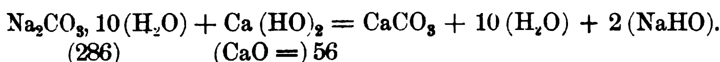


$$2(Na_2S) + 2(NaNO_3) + 4(H_2O) = 2(Na_2SO_4) + 2(NaHO) + 2(NH_3).$$

Gleichzeitig wird FeS_2 oxydirt, indem H_2O zersetzt wird, O an Fe und H an N geht. Dieselbe Oxydation wird auch durch Einblasen von Luft in die heisse Lauge, welche nur vom abgeschiedenen Sulfat und Oxyd abgelassen, eingedampft und geschmolzen wird, bewirkt.

Liquor natrii hydrici.

Gewinnung: Die Aetznatronlauge wird der Aetzkalilauge entsprechend bereitet.



$$\underset{(286)}{Na_2CO_3, 10(H_2O)} + \underset{(CaO =) 56}{Ca(HO)_2} = CaCO_3 + 10(H_2O) + 2(NaHO).$$

Eigenschaften: Klare, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit (spec. Gew. 1,159—1,163), welche in 100 Theilen ca. 15 Theile Aetznatron enthalten soll.

Prüfung wie Aetzkalilauge.

Aufbewahrung ebenso. Anstatt der, von der Pharmacopöe geforderten Glasstopfen, welche in den Flaschenhals eingerieben sind, würden passender übergreifende Stopfen sein, ähnlich denen der kleinen Spirituslampen, welche mit ihren Rändern in schmale, dem Bauche der Flaschen kreisförmig ausgeschliffene Rinnen passen und hier jedesmal mit einem weich bleibenden Talgkitt eingefügt werden.

Natrium chloratum NaCl.

Natriumchlorid.

Vorkommen: Das Chlornatrium ist in der ganzen Natur verbreitet, in der Luft, im Wasser (im Meerwasser ca. 3 %), im Gestein, in Animalien und Vegetabilien. Das Steinsalz kommt in grossen, meist farblosen, Krystallblöcken in den Handel und ist auch meist sehr rein. Es wird bergmännisch (Steinsalz), hüttenmännisch (Soolsalz) und salinisch (Seesalz) gewonnen.

Gewinnung: Das gewöhnliche Kochsalz ist ein mehr oder weniger grobes Krystallpulver, welches mit fremden Salzen und Wasser (bis zu 10 %) verunreinigt ist (KaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, schwefelsaure Salze). Behufs seiner Reinigung fällt man aus einer gesättigten Lösung die alkalischen Erden mit CNa_2O_3, neutralisirt das Filtrat genau mit HCl und bringt zur Krystallisation. Schwefelsaure Salze können mit $BaCl_2$ ausgefällt werden; überschüssig zugesetztes $BaCl_2$ ist mit CNa_2O_3 zu entfernen und das Filtrat zu behandeln wie oben.

Eigenschaften: Weisse Würfel, welche in Wasser leicht löslich, in Weingeist sehr wenig, in Aether und conc. HCl unlöslich, wenn ganz rein, luftbeständig sind, beim Erhitzen verknistern (mechanisch eingeschlossenes Wasser). Spec. Gew. 2,16. Wasser

von 15^0 vermag 36 Theile NaCl zu lösen; die Lösung reagirt neutral. Mischungen von Schnee und NaCl erniedrigen die Temperatur um 20°.

Erkennung: Kleinste Spuren von NaCl in wässriger Lösung werden durch $NAgO_3$ nachgewiesen, das entstehende weisse AgCl ist in NH_4HO wieder löslich, in NHO_3 unlöslich; Färbung der Flamme.

Prüfung auf freie Säure oder freies Alkali: die wässrige Lösung muss neutral reagiren;
„ auf Metalle: weder H_2S, noch NH_4HS dürfen wässrige Lösungen fällen;
„ auf Ca: AmOx darf keinen Niederschlag erzeugen,
„ auf SH_2O_4: ebensowenig Na_2BaO_6,
„ auf Mg: und CNa_2O_3;
„ auf J und Br: mit starkem Clwasser und Chloroform geschüttelt, darf letzteres nicht gefärbt werden.

Liquor natrii chlorati $ClNaO + H_2O$.

Natriumhypochloritlösung.

Gewinnung: Entweder durch Einleiten von Chlorgas in kalte Sodalösung



$$Na_2CO_3 + 2\,Cl = NaCl + CO_2 + NaClO$$

oder, nach Vorschrift der Pharmacopöe, durch Vermischung eines Chlorkalkbreies (20 + 100) mit Sodalösung (25 + 500) und Abgiessen der geklärten Flüssigkeit.



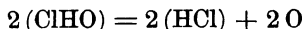
$$CaCl_2O + Na_2CO_3 = CaCO_3 + NaCl + NaClO.$$

Eigenschaften: Die sogenannte Eau de Labarraque ist eine wasserhelle, schwach nach Chlor riechende, stark bleichende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in Chlornatrium und chlorsaures Natrium zersetzt wird.



$$3\,(NaClO) = 2\,(NaCl) + NaClO_3.$$

(Es kann aus diesem Grunde das unterchlorigsaure Natrium in fester Gestalt durch Abdampfen der Lösung nicht gewonnen werden.) 1000 Theile sollen mindestens 5 Theile wirksames Chlor enthalten. Säuren bewirken eine Zersetzung der ClHO:



$$2\,(ClHO) = 2\,(HCl) + 2\,O$$

Prüfung: 10,0 g dieser Flüssigkeit werden 0,4 g FeS_2O_4 zugefügt, die Lösung wird mit HCl angesäuert; hierin darf rothes Blutlaugensalz keinen blauen Niederschlag geben, sondern muss die Flüssigkeit braun färben; auch durch Titriren wie bei Chlor angegeben.

Natrium bromatum NaBr.

Natriumbromid.

Darstellung: Aus den entsprechenden Natriumsalzen wie Kalium bromatum.

Eigenschaften: Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt das Salz mit 2 At. H_2O in Monoklinometern, bei über 30° in wasserfreien Würfeln. Die Pharmakopöe schreibt das wasserleere Salz vor. Dieses bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches an der Luft trocken bleibt, in 1,8 Th. Wasser, in 5 Th. Weingeist löslich ist. Die wässrige Lösung, mit Chlorwasser und Aether geschüttelt, färbt diesen rothgelb.

Prüfung auf Bromsäure: das auf einer Porzellanplatte ausgebreitete, zerriebene Salz darf beim Betupfen mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort gelb werden (Bromabscheidung);

„ auf freies oder kohlensaures Alkali: auf feuchtes, rothes Lackmuspapier gebracht, darf nicht sofort Bläuung eintreten;

„ auf Jod: die mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung versetzte wässrige Lösung (1:20) darf beim Schütteln mit Chloroform dieses nicht violett färben;

„ auf H_2SO_4: 20 g derselben wässrigen Lösung dürfen durch 4 Tropfen Barytlösung nicht getrübt werden;

„ auf Gehalt von NaCl: 10 cc. einer 3%igen wässrigen Lösung, mit einigen Tropfen Bichromat versetzt, dürfen nicht mehr als höchstens 29,6 cc. $^1/_{10}$ Silberlösung bis zur dauernden Rothfärbung gebrauchen.

Natrium iodatum NaJ.

Natriumjodid.

Darstellung: Aus den entsprechenden Natriumverbindungen wie Jodkalium.

Eigenschaften: Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in farblosen Monoklinometern mit 2 At. H_2O, über 40° in wasserfreien Würfeln. Die Pharmakopöe verlangt das letztere Präparat. Es bildet ein trockenes, weisses, krystallinisches, an der Luft feucht werdendes Pulver, welches in 0,9 Th. Wasser, in 3 Th. Weingeist löslich ist. Die wasserfreie Lösung, mit Chlorwasser und Chloroform geschüttelt, färbt letzteres violett.

Prüfung auf fremde Metalle: die wässrige Lösung (1:20) darf durch H_2Swasser nicht sichtbar verändert werden;

„ auf jodsaures Salz: auch darf nach Zufügen von verdünnter SH_2O_4 Chloroform beim Schütteln nicht gebläut werden (Jodabscheidung);

Prüfung auf $NaNO_3$ und NaCy: wie beim Kalium iodatum angegeben;
„ auf Na_2SO_4: 20 cc. der wässrigen Lösung (1 : 20) dürfen durch 10 Tropfen Barytlösung erst nach 5 Minuten getrübt werden;
„ auf NaCl: 0,2 g des Salzes gut getrocknet, in 2 cc. Salmiakgeist gelöst, und mit 14 cc. $^1/_{10}$ Silberlösung vermischt, müssen ein Filtrat geben, welches nach dem Uebersättigen mit 2 cc. Salpetersäure innerhalb 10 Minuten nicht derart getrübt wird, dass es undurchsichtig erscheint.

Natrium hydrosulfuratum NaHS, 6 (H_2O).

Natriumsulfhydrat.

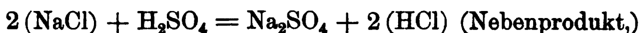
Aetznatronlauge wird mit H_2S gesättigt und an einen kalten Ort gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden zwischen Fliesspapier getrocknet und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Natrium carbonicum Na_2CO_3, 10 (H_2O).

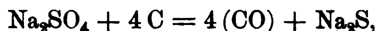
Neutrales Natriumcarbonat. Soda.

Vorkommen: Soda kommt in und an den sogenannten Natronseen vor, und heisst, je nach ihrem Ursprunge, Trona (Aegypten) oder Urao (Columbien), beide mit $1^1/_2$ und 2fach kohlensaurem Natrium vermengt. Die in Spanien durch Einäschern von Strandpflanzen erhaltene Soda kommt unter dem Namen Barille, die in gleicher Weise in Frankreich erzeugte Soda als Salicor- oder Blanquettesoda, die aus Fucusarten erzeugte Soda als Kelp- oder Vareksoda in den Handel.

Gewinnung: Fabrikmässig nach dem Leblanc'schen Verfahren. Kochsalz wird in Glaubersalz, dieses in Schwefelnatrium und dieses wieder durch Glühen mit Kohle und Kreide in Soda verwandelt. Den Process zeigen folgende Gleichungen:



$$2\,(NaCl) + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,(HCl)\ \text{(Nebenprodukt,)}$$

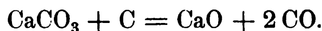


$$Na_2SO_4 + 4\,C = 4\,(CO) + Na_2S,$$



$$Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3.$$

Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und zur Krystallisation gebracht. Es ist nicht zu vermeiden, dass ein Theil $CaCO_3$ beim Glühen mit C in CaO verwandelt wird:

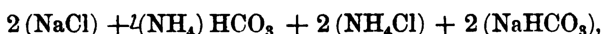


$$CaCO_3 + C = CaO + 2\,CO.$$

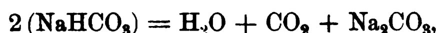
Dieser Aetzkalk wirkt auf einen Theil des gebildeten CNa_2O_3 ein und lässt NaHO entstehen; letzteres wird, wie oben angegeben, aus der Rothlauge gewonnen. Die bis zum Glühen erhitzten Krystalle

geben ihr Krystallwasser ab, werden in ein weisses Pulver verwandelt und kommen so als calcinirte Soda in den Handel.

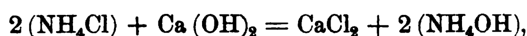
Grosse Quantitäten Soda werden zur Zeit durch den Ammoniakprocess (Ammoniaksoda) erzeugt (Verfahren von Hofmann):



$$2\,(NaCl) + 2(NH_4)\,HCO_3 + 2\,(NH_4Cl) + 2\,(NaHCO_3),$$



$$2\,(NaHCO_3) = H_2O + CO_2 + Na_2CO_3,$$



$$2\,(NH_4Cl) + Ca\,(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,(NH_4OH),$$



$$NH_4HO + CO_2 = NH_4HCO_3.$$

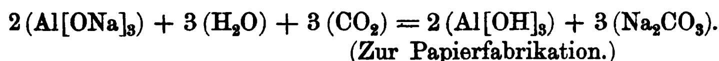
Concentrirte NaCl lösung wird durch Ammonbicarbonat gefällt das gefällte Bicarbonat wird durch Glühen in Carbonat verwandelt. Das beim ersten Process mit entstehende NH_4Cl wird durch $Ca(OH)_2$ in Hydroxyd übergeführt, welches durch die beim zweiten Process frei werdende CO_2 wieder in Ammonbicarbonat zu neuer Nutzanwendung verwandelt wird.

Kleinere Mengen Soda werden auch aus Kryolith gewonnen durch Glühen mit Kalk:



$$Al\,(NaFl_2)_3 + 3\,(CaO) = 3\,(CaFl_2) + Al\,(ONa)_3$$

und Einleiten von Kohlensäure in die Lösung:

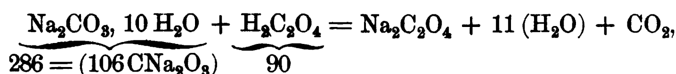


$$2\,(Al[ONa]_3) + 3\,(H_2O) + 3\,(CO_2) = 2\,(Al[OH]_3) + 3\,(Na_2CO_3).$$

(Zur Papierfabrikation.)

Eigenschaften: Grosse, farblose, monoklinische Krystalle, welche in 6 Theilen Wasser zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich, in Weingeist unlöslich sind; die Lösung braust bei Zusatz von Säuren und wird durch die Salze der alkalischen Erdmetalle gefällt.

Prüfung auf den Gehalt an reinem CNa_2O_3: die frühere Pharmacopöe verlangte einen Gehalt von 33 — 35 % wasserleerer Soda. Der Minimalgehalt ist sehr leicht zu ermitteln dadurch, dass man 1,0 trockene Oxalsäure und 3,56 käufliche Soda unter Kochen in Wasser löst und nach völliger Austreibung der Kohlensäure die Lösung mit Lackmuspapier prüft; bleibt es blau, so hat die Soda 33 % oder darüber, wird es roth, so hat sie diesen Gehalt nicht.



$$\underbrace{Na_2CO_3,\,10\,H_2O}_{286\,=\,(106\,CNa_2O_3)} + \underbrace{H_2C_2O_4}_{90} = Na_2C_2O_4 + 11\,(H_2O) + CO_2,$$

$$286 : 106 = 100 : (x = 37\,\%\ \text{in reinem Salz})$$
$$33 : 37 = 286 : (x = 321).$$

321,0 Soda mit 33 % Gehalt enthalten 106,0 CNa_2O_3, 106 CNa_2O_3 werden gesättigt von 90 $\overline{Ox}$, mithin sättigt 1,0 $\overline{Ox}$ 3,56 Rohsoda vom angegebenen Gehalt. Genauer ist der Gehalt durch Titriren zu

erfahren. Die Titrirung wird genau so ausgeführt, wie bei der Pottasche angegeben. Will man das Resultat sofort in Procenten haben, so löst man 10,6 (0,1 des Aequivalentgewichts) zu diesem Behufe auf. (Sind die Normalsäuren und Alkalilösungen so gestellt, dass sie nur halben Aequivalentzahlen entsprechen, so sind auch nur 5,3 Soda zur Prüfung zu verwenden).

Prüfung auf Wassergehalt: beim schwachen Glühen müssen 37% Rückstand bleiben;
„ auf SH_2O_4: eine mit NHO_3 übersäuerte Lösung darf durch $Ba(NO_3)_2$ nicht zu stark getrübt werden;
„ auf Cl: ebensowenig durch $NAgO_3$;
„ auf Metalle: sowohl die alkalische, als auch eine mit HCl übersäuerte Lösung darf durch H_2S nicht gefällt werden;
„ auf SH_2O_3 und $S_2H_2O_3$: einer mit Chamäleonlösung roth gefärbten verdünnten SH_2O_4 wird Sodalösung zugesetzt, doch nur soviel, dass die Mischung sauer bleibt; sie darf nicht grün werden;
„ auf KaSCy: mit HCl angesäuerte Lösung darf durch Fe_2Cl_6 nicht geröthet werden.

Natrium carbonicum purum.

Gewinnung: Käufliche Soda wird aufgelöst, filtrirt und unter Umrühren zur Krystallisation gebracht; die Krystalle werden in einen Zuckerhuttrichter gebracht und erst mit gesättigter Sodalösung, sodann mit destillirtem Wasser deplacirt, bis die ablaufende Flüssigkeit weder Cl, noch SH_2O_4 Reaction mehr giebt.

Eigenschaften: Durchscheinende, farblose, an der Luft verwitternde Krystalle, welche in 2 Theilen kaltem, in 0,25 Theilen heissem Wasser löslich sind. Na_2CO_3-lösung wird durch $HgCl_2$-lösung braun gefällt (Oxyd und Oxychlorid); $NaHCO_3$-lösung wird nur dann gefällt (rothes krystallinisches Oxychlorid) wenn beide Agentien in Molekularverhältnissen auf einander wirken; sonst entsteht eine farblose, im Bikarbonatüberschuss lösliche Doppelverbindung. Durch sehr schwache Sublimatlösungen entsteht zuerst diese, später erst rothes Oxychlorid.

Prüfung auf Metalle: die wässrige Lösung (1 : 50) darf weder durch NH_4HS, noch nach dem Uebersättigen mit Essigsäure durch H_2S wasser,
„ auf H_2SO_4: noch durch $Ba(NO_3)_2$ getrübt werden;
„ auf Cl: nach Zusatz von HNO_3 darf $AgNO_3$lösung erst nach 10 Minuten Opalesciren hervorrufen;
„ auf As: 2 g des Salzes in 10 cc. verdünnter H_2SO_4 gelöst, dürfen, mit Jodlösung und Zink behandelt, wie bei der Salzsäure angegeben, Silberpapier nicht verändern,

Lässt man die reine Soda an einem trockenen Orte verwittern, so verliert sie ihr Krystallwasser (bei über 34° 9 At. H_2O) und zerfällt zu einem weissen Pulver, dem

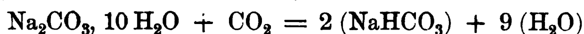
Natrium carbonicum siccum.

Das entwässerte Salz zieht aus feuchter Luft und bei unter 12° sein verlorenes Wasser wieder an.

Natrium bicarbonicum $NaHCO_3$.

Saures Natriumcarbonat. Natriumbicarbonat.

Gewinnung: Entweder durch Absorbtion von Kohlensäure durch gröblich zerkleinerte Soda, und Trocknen des Breies



$$Na_2CO_3, 10\,H_2O + CO_2 = 2\,(NaHCO_3) + 9\,(H_2O)$$

oder durch Einleiten von Kohlensäure in gesättigte Sodalösung, woselbst sich das Bicarbonat in Krystallen ausscheidet.

Eigenschaften: Weisse, luftbeständige, krystallinische Massen, welche mild alkalisch schmecken und löslich in 14 Theilen kaltem Wasser sind, beim Uebergiessen mit Säuren stark brausen. Die wässrige Lösung wird durch $SMgO_4$ nicht gefällt.

Prüfung auf CNa_2O_3: werden 2 g des Salzes mit 15 cc. Wasser übergossen und 10 Minuten ruhig stehen gelassen, so darf das Filtrat, in eine Lösung von 0,25 $HgCl_2$ in 5 cc. H_2O gegossen, innerhalb 5 Minuten eine weisse Trübung, aber keinen rothbraunen Niederschlag hervorrufen;

„ auf NH_3: beim Erwärmen mit NaHO lösung dürfen NH_3-dämpfe nicht entweichen;

„ auf andere Verunreinigungen, wie CNa_2O_3.

Natrium nitricum $NaNO_3$.

Natriumnitrat.

Gewinnung: Der kubische oder Chilisalpeter (Salitre) kommt aus Peru (Atacama und Tarapaca), Chili und Bolivien, an der costa seca, zwischen Pampas und Cordilleren (19 — 24° s. Br.); Ausfuhrhäfen Iquique, Mejillones. Er effloreseirt theils rein dem Boden, ist theils mit Kochsalz und Boronatrocalcit vermischt und mit Sand bedeckt (Caliche), unter welchem die Salze hervorgeholt und ausgelaugt werden. (Aus den Rückständen wird Jod gewonnen.) Man erhält ihn rein durch Auflösen des käuflichen Salpeters in weniger, als dem gleichem Gewicht Wasser, Filtriren, Eindampfen unter fortwährendem Umrühren. Der in einen Zuckerhuttrichter gebrachte Salpeter wird mit gesättigter Lösung deplacirt und, wenn die ablaufende Flüssigkeit sich rein erweist, nochmals umkrystallisirt. (Deckverfahren.)

Eigenschaften: Farblose, durchscheinende, rhomboidische Krystalle, welche salzig bitter, kühlend schmecken, und in 2 Theilen

kaltem und weniger, als gleichen Theilen heissem Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit löslich sind, auf Kohle geworfen verpuffen, die Flamme gelb färben und beim Lösen grosse Kälte entwickeln. $NaNO_3$ ist auch in geringen Mengen in verdünntem Weingeist löslich (Weingeist von 60 Volumprocent löst 3%, Alkohol fast 1%); $KaNO_3$ ist unlöslich in Weingeist.

Prüfung auf Metalle: die wässrige Lösung darf durch H_2S nicht getrübt werden,
„ auf alkalische Erdsalze: ebensowenig durch CNa_2O_3,
„ auf Cl und SH_2O_4: $NAgO_3$ und $Ba(NO_3)_2$ sollen Lösungen nur äusserst wenig trüben;
„ auf Br und J: wässrige Lösung, mit wenig Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff versetzt, soll den letzteren weder braungelb noch violettroth färben;
„ auf JHO_3: wässrige Lösung, mit Schwefelkohlenstoff, Zinkpulver und verdünnter SH_2O_4 geschüttelt, darf ersteren nicht violett färben.

Natrium sulfuricum Na_2SO_4, 10 H_2O.

Neutrales Natriumsulfat.

Vorkommen: Anhydrisch als Thenardit, krystallwasserhaltig als Mirabilit, in Gemeinschaft mit Kalk als Glauberit, ausserdem in fast allen natürlichen Gewässern.

Gewinnung: Das Glaubersalz wird als Nebenproduct vieler chemischer Fabrikerzeugnisse erhalten, besonders bei der Salz- und Salpetersäurefabrikation. — Werden die Stassfurter Abraumsalze aufgelöst, so bleiben vornämlich NaCl und $MgSO_4$ (Kieserit) zurück. Diese wirken bei jahrelangem Liegen aufeinander ein, werden alsdann mit warmem Wasser ausgelaugt und bei 5° zur Krystallisation hingestellt. Später wird das Salz durch Umkrystallisiren gereinigt. — Es kommt ziemlich rein in den Handel, kann aber auch aus dem rohen Glaubersalz in derselben Weise erhalten werden, wie der gereinigte Salpeter, und durch öfteres Umkrystallisiren. Um ein Salz zu erhalten, welches mit 10 H_2O krystallisirt, muss die Temperatur eine sehr gemässigte sein, da sonst wie bei der Soda, Krystalle mit anderem Wassergehalt entstehen.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige Säulen, welche an der Luft leicht verwittern, in der Wärme schmelzen, in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit löslich sind. Die Lösungsverhältnisse sind eigenthümlich. Bei 0° werden 12, bei 18° 48, bei 25° 100, bei 30° 322 Theile von Wasser gelöst, über 33° Gelöstes krystallisirt wieder aus.

Erkennung: Gelbe Flamme; Lösungen werden durch Ca, Ba, Sr und Pb-Salze gefällt.

Prüfung auf Metalle: die wässrige Lösung soll weder durch H_2S, noch durch NH_4HS gefällt werden,

„ auf Cl: $NAgO_3$ soll die wässrige Lösung nur äusserst wenig trüben;

„ auf $MgSO_4$: die wässrige Lösung darf von Na_2CO_3-lösung nicht gefällt werden.

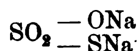
Natrium sulfuricum siccum.

Das krystallisirte Salz verwittert an trockener Luft, soll aber so lange gestrocknet werden, bis 50% am Gewicht eingebüsst sind; es entspricht dies einem Verlust von 9 (H_2O).

Natrium thiosulfuricum $Na_2S_2O_3$, 5 H_2O,

fälschlich Natrium subsulfurosum.

Natriumthiosulfat, fälschlich Natriumhyposulfit.

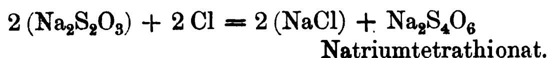


$$SO_2 \begin{matrix} -ONa \\ -SNa \end{matrix}$$

Gewinnung: Fabrikmässig. Das beim Auslaugen der Rohsoda zurückbleibende Schwefelcalcium wird durch den Sauerstoff der Luft zu Thiosulfat oxydirt, theils mittels SO_2 dahin übergeführt. Die Lösung desselben wird durch Natriumsulfat zersetzt, vom ausgeschiedenen Calcium abgelassen und zur Krystallisation gebracht. — Auch durch Kochen von schwefligsaurem Natrium mit Schwefel wird eine Lösung dieses Salzes erhalten.

Die Sulfite vermögen ebenso leicht O, wie S aufzunehmen; im ersteren Falle entstehen Sulfate, im letzteren Falle Thiosulfate. Die Thioschwefelsäure $SO_2 \begin{matrix} -OH \\ -SH \end{matrix}$ ist bisher nicht isolirt worden; man kennt nur ihre Salze. Der alte Name Hyposulfit (N. subsulfuros.) bezeichnet jetzt das Salz der hydroschwefligen Säure SO_2H_2, welches jedoch in Lösung bald in Thiosulfat übergeht.

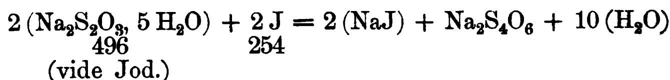
Eigenschaften: Grosse, farb- und geruchlose, eigenthümlich schmeckende, durchsichtige, luftbeständige Prismen, welche in Wasser zu einer kaum alkalisch reagirenden Flüssigkeit leicht löslich sind. Das Salz zeichnet sich aus durch sein Lösungsvermögen für viele in Wasser schwer lösliche Salze und ist bei 100° zu entwässern. Es nimmt bei Bleichprocessen die letzte Spur Chlor weg; daher der Namen Antichlor.



$$2\,(Na_2S_2O_3) + 2\,Cl = 2\,(NaCl) + Na_2S_4O_6$$

Natriumtetrathionat.

2 Th. dieses Salzes lösen 1 Th. Jod zu einer farblosen Flüssigkeit, worauf die Anwendung desselben in der Maassanalyse beruht



$$2\,(Na_2S_2O_3,\,5\,H_2O) + 2\,J = 2\,(NaJ) + Na_2S_4O_6 + 10\,(H_2O)$$
$$\quad 496 \qquad\qquad 254$$

(vide Jod.)

Erkennung: Die wässrige Lösung, mit Säuren vermischt, entwickelt SO_2 und scheidet S aus, unter Bildung von SNa_2O_4.

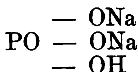
Prüfung auf SNa_2O_4: der in einer schwachen wässrigen Lösung bei Zusatz von $BaCl_2$ entstehende weisse Niederschlag (S_2BaO_3) muss bei Zusatz grösserer Wassermenge völlig löslich sein;

„ auf richtigen Säuregehalt: 2 Theile des Salzes in 4 Theilen Wasser gelöst, müssen 1 Theil Jod zu einer farblosen, neutralen Flüssigkeit lösen.

Aufbewahrung in gut verschlossenen Gefässen.

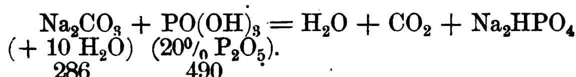
Natrium phosphoricum $Na_2HPO_4, 12\,H_2O$.

Dinatriumhydrophosphat.



$$PO \begin{cases} -\,ONa \\ -\,ONa \\ -\,OH \end{cases}$$

Gewinnung: Man sättigt eine Sodalösung mit officineller Phosphorsäure und bringt zur Krystallisation



$$\underset{\substack{(+\,10\,H_2O)\\286}}{Na_2CO_3} + \underset{\substack{(20\%\,P_2O_5).\\490}}{PO(OH)_3} = H_2O + CO_2 + Na_2HPO_4$$

Das phosphorsaure Natrium ist aber auch durch Zersetzung der, bei der Bereitung der Phosphorsäure aus Knochen erhaltenen, zweidrittelphosphorsauren Kalklösung mit Soda, zu gewinnen; die vom kohlensauren Kalk abgegossene Flüssigkeit wird zur Krystallisation gebracht und die entstehenden Krystalle sind durch wiederholtes Umkrystallisiren bei einer mässigen Temperatur (unter 30°) zu reinigen.



$$CaH_4(PO_4)_2 + 2\,(Na_2CO_3) = 2\,(Na_2HPO_4) + CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Eigenschaften: Farblose, durchscheinende, leicht verwitternde Klinorrhomboeder, welche mild salzig schmecken, in 6 Theilen kaltem, in 2 Theilen heissem Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit, welche leicht und viel Kohlensäure absorbirt, löslich sind. Aus einer eingedampften Lösung scheidet bei 33° ein Salz mit $7H_2O$ aus, welches luftbeständig ist.

Erkennung: Silberlösung fällt die Lösung des Salzes eigelb: gelbe Flamme.

Prüfung auf CO_2: die Lösung darf beim Uebergiessen mit Säuren nicht brausen;

Prüfung auf SH_2O_4 und Cl: die mit NHO_3 angesäuerte Lösung soll durch $BaCl_2$ und $NAgO_3$ nur sehr wenig getrübt werden;

" auf Metalle: H_2S darf weder aus saurer, noch alkalischer Lösung einen Niederschlag ausfällen;

" auf Ca: die mit Essigsäure oder Oxalsäure angesäuerte Lösung darf durch Am. Ox nicht gefällt werden;

" auf As: wie bei Acid. phosphor angegeben.

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen an Orten, welche nicht leicht warm werden.

Natrium phosphoricum ammoniatum.

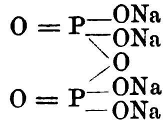
Phosphorsalz. Sal mikrocosmicum.



$$Na_2HPO_4 + (NH_4)_2HPO_4 = 2(Na(NH_4)HPO_4).$$

Natrium pyrophosphoricum $Na_4P_2C_7 + 10\,H_2O$.

Neutrales Natriumpyrophosphat.



Gewinnung: Man lässt das officinelle phosphorsaure Natrium verwittern und erhitzt es dann so lange, bis eine herausgenommene Probe Silberlösung weiss fällt. Es vereinigen sich hierbei 2 Mol. unter Austritt von 1 Mol. H_2O.

Das schneeweisse Pulver wird in Wasser gelöst und zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften: Farblose, luftbeständige Krystalle von der Form des off. phosphorsauren Natriums, welche beim Erhitzen Wasser verlieren, bei weiterem Erhitzen schmelzen und sodann beim Erkalten zu einer durchscheinenden Krystallmasse erstarren; sie sind in 10 Theilen Wasser zu einer alkalischen Fiüssigkeit löslich, welche mit Silberlösung einen weissen Niederschlag und ein neutrales Filtrat giebt.

Prüfung wie beim Natrium phosphoricum.

" auf Orthophosphat: zerdrückte Krystallmengen dürfen beim Befeuchten mit $AgNO_3$ lösung nicht gelb gefärbt werden.

Natrium hypophosphoricum $NaH_2PO_2 + H_2O$.

Natriumhypophosphat.

Gewinnung: Man fällt eine Lösung von Calciumhypophosphat mittels kalter Sodalösung, filtrirt vom Calciumcarbonat ab und bringt zur Krystallisation.

Eigenschaften: Kleine, hygroskopische, tafelförmige, in Wasser und in Weingeist leicht lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen selbstentzündliches PH_3 abgeben.

Prüfung auf Ca: die wässrige Lösung darf durch Amm. $\overline{Ox}$ nicht gefällt werden;

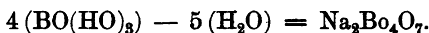
„ auf fremde Salze: auch Alkohol darf die wässrige Lösung nicht trüben.

Aufbewahrung in gut verschlossenen Gefässen.

Borax $Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$.

Natriumborat.

Vorkommen: In und an asiatischen Seen (Tinkal). Der natürlich vorkommende Borax wird in Europa raffinirt. Künstlich wird Borax durch Sättigung der aus Italien kommenden Borsäure mit Soda gewonnen. Die Constitution ist aus folgender Gleichung ersichtlich:



$$4\,(BO(HO)_3) - 5\,(H_2O) = Na_2Bo_4O_7.$$

Eigenschaften: Prismatische oder octaedrische Krystalle (nur die ersteren sind officinell), welche in 12 — 15 Theilen kaltem, in 2 Theilen heissem Wasser zu einer farblosen, alkalischen Flüssigkeit löslich sind, welche die meisten Salzlösungen fällt. Spec. Gew. 1,7. Beim Erhitzen bläht sich der Borax auf, verliert Wasser und schmilzt bei stärkerem Glühen zu einer glasartigen Masse, welche durch Metalloxyde eigenthümliche Färbungen annimmt. Einer gesättigten Lösung krystallisirt bei einer Temperatur über 56° octaedrischer Borax mit nur $5\,H_2O$ aus. Heisses Glycerin löst fast ein gleiches Quantum Borax, wovon beim Erkalten nur wenig auskrystallisirt.

Prüfung auf Metalle: H_2S darf die wässrige Lösung nicht fällen;

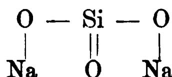
„ auf Erdsalze: ebensowenig CNa_2O_3;

„ auf SH_2O_4 und Cl; verdünnte Lösungen sollen weder durch $BaCl_2$, noch durch $NAgO_3$ getrübt werden, event. soll die Trübung durch NHO_3 beseitigt werden können;

„ auf NHO_3: mit H_2SO_4 erhitzt, darf Indigolösung nicht entfärbt werden.

Natrium silicicum Na_2SiO_3.

Natriumsilikat. Natronwasserglas.



Man erhält es durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Quarzsand, 60 Th. entwässertem Natriumsulfat und 20 Th. Kohle; auch

45 Th. Quarzsand, 23 Th. calc. Soda und 3 Th. Kohle werden empfohlen. Officinell ist eine Lösung des Salzes vom spec. Gew. 1,30 — 1,30 (Liquor Natrii silicici).

Natrium carbolicum NaC_6H_5.

Natriumphenylat.

30 Carbolsäure und 15 trockenes Aetznatron werden unter Erwärmen in 3,75 Wasser gelöst, die Lösung wird in Petroleumäther getröpfelt, aus welchem das Phenylat zu sammeln ist.

Liquor Natrii carbolici.

Natriumphenylatflüssigkeit.

Mischung von (5) reiner Karbolsäure, (1) Aetznatronlauge und (4) Wasser, welche klar, alkalisch ist, das spec. Gew. 1,060 — 1,065 besitzt und mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss eine klare Mischung geben muss; soll, ihrer leichten Zersetzbarkeit halber, immer frisch bereitet werden.

Natrium aceticum $NaC_2H_3O_2 + 3\,H_2O$.

Natriumacetat.

$CH_3 — CO . ONa$.

Gewinnung: Bei der trockenen Destillation des Holzes gewonnener Holzessig wird mit Aetzkalk gesättigt; das essigsaure Calcium wird mit Glaubersalz zersetzt, die letzten Kalkreste werden mit Soda niedergeschlagen; die vom schwefelsauren resp. kohlensauren Calcium abgelassene, essigsaure Natriumlösung wird eingedampft, zur Zerstörung brenzlicher Substanzen geglüht, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt und zur Krystallisation gebracht. Das so gewonnene rohe essigsaure Natrium kommt unter dem Namen Rothsalz in den Handel. Aus ihm wird das reine Salz durch einfaches oder mehrmaliges Umkrystallisiren erhalten.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige Prismen, welche leicht verwittern, bei 70^0 schmelzen, bei 120^0 ihr Krystallwasser verlieren und sich beim Glühen unter Entwickelung von Acetongeruch zersetzen. Sie sind in 3 Theilen kaltem, in gleichviel heissem Wasser, auch in Weingeist zu einer neutralen Flüssigkeit löslich, welche durch Eisenchloridlösung dunkelroth gefärbt wird.

Prüfung auf Metalle: eine wässrige Lösung (1:40) darf weder durch H_2S;
„ auf SH_2O_4 und Cl: noch durch $BaCl_2$ oder $NAgO_3$;
„ auf Ca: noch durch Na_2CO_3 beim Kochen getrübt werden.

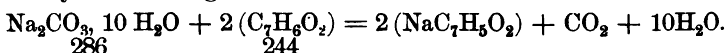
Natrium benzoicum $NaC_7H_5O_2$.

Natriumbenzoat.



$C_6H_5 — CO . ONa$.

Gewinnung: Reine kochende Sodalösung wird mit Benzoesäure gesättigt, die Lösung eingedampft und neben Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.



$$\underset{286}{Na_2CO_3, 10\,H_2O} + 2\,(\underset{244}{C_7H_6O_2}) = 2\,(NaC_7H_5O_2) + CO_2 + 10H_2O.$$

Eigenschaften: Kleine nadelförmige Krystallconglomerate, welche in 18 Th. Wasser, wenig in Weingeist, gar nicht in Aether löslich sind, und, mit SH_2O_4 übergossen und geglüht, 49,39% Na_2SO_4 hinterlassen.

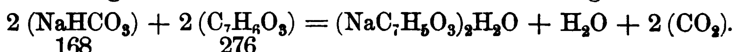
Prüfung auf H_2SO_4: die wässrige Lösung (1 : 20) darf durch $Ba(NO_3)_2$ nicht getrübt;

„ auf Cl: die durch Zufügen von HNO_3 abgeschiedenen Krystalle dürfen in weingeistiger Lösung durch $AgNO_3$ nicht getrübt werden.

Natrium salicylicum $(NaC_7H_5O_3)_2, H_2O$.

Natriumsalicylat.

Gewinnung: 10 Theilen mit Wasser angerührtem $NaHCO_3$ werden 16,5 Th. Salycilsäure zugemischt; die Mischung wird bei sehr mässiger Wärme im Wasserbade zur Trockne gebracht



$$2\,(\underset{168}{NaHCO_3}) + 2\,(\underset{276}{C_7H_6O_3}) = (NaC_7H_5O_3)_2H_2O + H_2O + 2\,(CO_2).$$

Eigenschaften: Weisses krystallinisches Pulver oder (aus Weingeist umkrystallisirt) kleine glänzende Schuppen, welche in fast gleichen Theilen Wasser und in 5 Th. Weingeist löslich sind. Die wässrige Lösung reagirt kaum merklich sauer, muss farblos sein und wird durch Fe_2Cl_6 tief violett gefärbt.

Prüfung auf $NaHCO_3$: das Salz muss in H_2SO_4 ohne Aufbrausen klar löslich sein;

„ auf H_2SO_4: die wässrige Lösung (1 : 10) darf weder durch $BaCl_2$, noch

„ auf Cl: nach Zusatz von soviel Alkohol, dass NHO_3 nichts mehr ausscheidet, durch $AgNO_3$ getrübt werden.

Natrum sylvino-abietinicum.

Natriumresinat.

Einer kochenden Sodalösung (1 + 2) wird (1) Colophoniumpulver zugemischt, die Masse mit Wasser abgewaschen und getrocknet. (Hager.)

Lithium.

Li = 7 (Aequivalentgewicht = 7).

Vorkommen: Frei in der Natur nirgends; gebunden sehr verbreitet (in vielen Aschen spectralanalytisch nachgewiesen, in Mineralwässern, überall als Minimalbestandtheil). In grösserer Menge (3 — 8%) kommt es in gewissen Mineralien vor, so in Thonerdesilicaten (Petalith, Lepidolith, Spodumen), im Triphyllin (welcher ausser Lithium, Eisen, Mangan, Kalium und Natrium als phosphorsaure Salze enthält), im Amblygonit (neben Al und Na-phosphaten).

Gewinnung: Durch Electrolyse aus der feuerflüssigen Chlorverbindung.

Eigenschaften: Silberweisses, weiches, dehnbares Metall, spec. Gew. 0,59, welches bei 180° schmilzt, aber schwer flüchtig wird und Wasser ohne Lichterscheinung zersetzt. Alle Lithiumverbindungen färben die Flamme carmoisinroth und rufen im Spectroscop eigenthümlich schöne, bestimmte Linien hervor. Die Lösungen der Salze werden durch Dinatriumphosphat gefällt.

Lithium chloratum $LiCl$.

Lithiumchlorid.

Gewinnung: Triphyllin wird mit HCl ausgezogen, Eisenoxydul durch Kochen mit NHO_3 in Oxyd übergeführt, phosphorsaures Eisenoxyd mittelst NH_4NO, und aus dem Filtrat Mangan mit NH_4HS, ausgefällt, das neue Filtrat zur Trockne gebracht und geglüht, um die Ammonverbindungen zu entfernen. Der Glührückstand, welcher $KaCl$, $NaCl$ und $LiCl$ enthält, wird mit einer Mischung von gleichen Theilen Aether und Alkohol ausgezogen und der ätherweingeistige Auszug, welcher allein das $LiCl$ enthält, abdestillirt.

Eigenschaften: Sehr hygroscopische Krystalle, welche angenehm salzig schmecken, in Wasser leicht löslich sind und aus nicht zu verdünnten Lösungen durch kohlensaures und phosphorsaures Kalium gefällt werden.

Lithium carbonicum Li_2CO_3.

Neutrales Lithiumcarbonat.

Gewinnung: Concentrirte Chlorlithiumlösung wird mit kohlensaurem und Aetzammon gefällt, der auf dem Filter gesammelte Niederschlag mit Weingeist ausgewaschen. Fabrikmässig aus Lepidolith. Derselbe wird geglüht, gemahlen, mit H_2SO_4 zum Brei angerührt, erhitzt, mit Wasser ausgekocht und von der ab-

geschiedenen SiO_2 abgelassen. Beim Concentriren krystallisiren die Alaune von Cäsium und Rubidium heraus (Lithium bildet keine Alaune). Nach Zusatz von Ka_2CO_3 krystallisirt Kalialaun heraus, resp. wird Thonerde entfernt; beim Eindampfen scheidet sich noch Ka und Na-sulfat aus. Aus der Mutterlauge wird Li_2CO_3 unrein ausgefällt. Es wird durch Erhitzen mit $Ca(HO)_2$ in Hydroxyd verwandelt und nochmals mit Soda gefällt.

Eigenschaften: Krystallisirt aus wässriger Lösung in farblosen Büscheln und bildet, gefällt, ein weisses, geruchloses Pulver, welches in 135 Th. Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit löslich in Weingeist unlöslich ist. Beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Prüfung auf fremde Alkalien: 0,1 g in verdünnter HCl gelöst, darf nach Zusatz von 2 g Weingeist nicht getrübt werden;
„ auf Ca und alkalische Erdsalze: 0,5 g mit 0,85 g $\overline{Ox}$ und 15 cc. H_2O erhitzt, müssen eine klare und neutrale Flüssigkeit geben, auch darf die wässrige Lösung beim Kochen mit Na_3CO_2 nicht getrübt werden;
„ auf Na_2CO_3 und Ka_2CO_3: die mit HCl neutralisirte Lösung muss beim Verdampfen einen Rückstand geben, welcher in Aetherweingeist ($\hat{a}$) löslich ist;
„ auf Metalle: die wässrige Lösung darf durch H_2S nicht verändert werden.

Lithium citricum $Li_3C_6H_5O_7 + 2\,H_2O$.

Lithiumcitrat.

Gewinnung: In eine Citronensäurelösung (1 : 4) wird Lithiumcarbonat bis zur Sättigung eingetragen (0,5); die filtrirte Lösung wird im Wasserbade zur Trockne eingedampft.

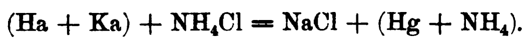
Eigenschaften: Kleine farblose Prismen, welche in 25 Th. Wasser löslich und in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren sind.

Ammonium.

$\overset{\prime}{Am}\ (= \overset{\prime}{N}H_4) = 18$ (Aequivalentgewicht 18).

Das Ammonium ist eine innige Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff, welche von Weyl als eine unbeständige, tiefblaue Flüssigkelt von metallischem Lüstre rein dargestellt worden sein soll (Atfield), sonst aber nur in Verbindung mit anderen Elementen bekannt ist und dort die Rolle eines Alkalimetalles spielt, ein solches auch chemisch zu vertreten vermag. Es ist ausserdem rein

im Quecksilberamalgam enthalten, welches entsteht, wenn Chlorammonium auf Natriumamalgam einwirkt:



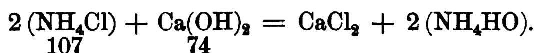
$$(Ha + Ka) + NH_4Cl = NaCl + \underbrace{(Hg + NH_4)}.$$

Das Ammonium ist eine ungeschlossene Verbindung. Es vermag der Stickstoff drei, auch fünf Atome eines einbasischen Elementes zusammenzuhalten, drei mit grösserer Kraft, als fünf. Da im Ammonium nur vier Einheiten gebunden sind, so ist noch eine frei, die also noch durch ein einatomiges Radical ausgefüllt werden kann. Die Atomgruppe NH_4 ist einwerthig.

Liquor Ammonii caustici NH_4HO.

Ammoniumhydroxyd.

Gewinnung: Die Aetzammonflüssigkeit entspricht in jeder Beziehung der Aetzkali- und der Aetznatronflüssigkeit; das Radical NH_4 findet sich in so vielen anderen Verbindungen als selbständige Atomgruppe wieder, dass die Nothwendigkeit nicht vorliegt, den Salmiakgeist als einfache Lösung von Ammoniak in Wasser zu betrachten, es vielmehr nothwendig erscheint, für denselben eine, jenen Flüssigkeiten entsprechende, Constitution und Formel anzunehmen. Man erhält den Salminakgeist durch Erhitzen von Aetzkalk, Wasser und Salmiak und Einleiten des Gases in Wasser (doppeltes Gewicht vom angewandten Salmiak).



$$\underset{107}{2\,(NH_4Cl)} + \underset{74}{Ca(OH)_2} = CaCl_2 + 2\,(NH_4HO).$$

In der Praxis ist die doppelte Menge des berechneten Kalkes zu verwenden.

Reines Ammoniak (NH_3) ist ein farbloses, durch hohen Druck und grosse Kälte (— 40°) condensirbares Gas, von welchem bei 0° 1 L. 0,75 g wiegt. Wasser von 0° vermag 1050 Vol. aufzunehmen, bei 20° löst es noch fast die Hälfte vom eigenen Gewicht. Beim Condensiren des NH_3 in Wasser wird grosse Wärme entwickelt, was für eine wirkliche Verbindung der beiden Faktoren spricht.



$$NH_3 + H_2O = NH_4OH.$$

Die wässrige Lösung, der sogenannte Salmiakgeist, wiegt ca. 0,934 und enthält 16,7% Ammoniak (NH_3); da die Pharmacopöe jedoch nur einen Gehalt von 10% verlangt, so ist der Salmiakgeist so weit zu verdünnen, dass sein spec. Gew. 0,96 beträgt. — Der käufliche Salmiakgeist wird meistens aus den, bei der Bereitung des Leuchtgases gewonnenen, ammoniakalischen Flüssigkeiten fabrikmässig dargestellt. Diese, die Carbonate des Ammonium enthaltend, werden durch Behandlung mit Gyps ($CaSO_4$) in schwefelsaures

Ammon übergeführt; die vom $CaCO_3$ abfiltrirten Flüssigkeiten werden eingedampft und durch CaO zersetzt, wie der Salmiak.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, stark alkalischer Reaction, frei von Brenzgeruch, völlig flüchtig, spec. Gew. 0,960.

Erkennung: Nebelbildung beim Zusammenbringen mit HCl.

Prüfung auf Gehalt: spec. Gew. und Titriren mit Normalsalzsäure; 4 g müssen 23,5 cc. Säure zur Sättigung gebrauchen;
„ auf CO_2: beim Vermischen mit gleichen Theilen Kalkwasser soll nur eine sehr geringe Trübung entstehen;
„ auf Cl: mit NHO_3 neutralisirt, soll die sehr verdünnte Lösung mit $NAgO_3$ nur eine äusserst geringe Trübung geben;
„ auf Metalle: die in gleicher Weise vorbereitete Flüssigkeit soll auch weder durch H_2S, noch durch NH_4HS irgend welche Aenderung erfahren;
„ auf Ca: durch Am $\overline{Ox}$ soll keine Trübung stattfinden;
„ auf Anilinverbindungen: die mit NHO_3 übersättigte Flüssigkeit muss einen farblosen, in der Hitze völlig flüchtigen Rückstand gewähren.

Aufbewahrung: In mit Glasstopfen gut verschlossenen Gefässen.

Liquor ammonii caustici spirituosus.

Spiritus Dzondii.

Gewinnung: Durch Einleiten von Ammoniakgas in Weingeist von 0,830 spec. Gew., bis dasselbe auf 0,808 — 0,810 erniedrigt ist, und der Weingeist 10% NH_3 enthält.

Prüfung und Aufbewahrung, wie beim Liq. Ammon. caust.

Ammonium chloratum NH_4Cl.

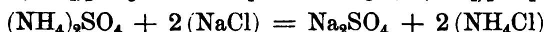
Ammoniumchlorid. Salmiak.

Gewinnung: Entweder als Mitproduct bei der Bereitung des Spodium, oder aus Gaswassern. Die bei der trockenen Destillation von animalischen Substanzen oder Steinkohlen (N als letzter Rest der Proteinstoffe untergegangener Pflanzen) gewonnenen wässrigen Flüssigkeiten enthalten Carbonate des Ammon (auch Schwefel-Cyan- und Schwefelcyanammon). Werden diese concentrirten Flüssigkeiten mit Aetzkalk erhitzt, und wird das hierbei sich entwickelnde Ammoniak in Salzsäure geleitet, so wird beim Eindampfen dieser gesättigten Lösungen ein sehr reiner Salmiak erhalten. — Bisweilen wird auch das Ammoniakwasser mit Gyps behandelt;

das hierbei entstehende schwefelsaure Ammon wird mit Kochsalz zusammen eingetrocknet und sublimirt.



$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$



$$(NH_4)_2SO_4 + 2(NaCl) = Na_2SO_4 + 2(NH_4Cl)$$

Der Salmiak kommt meist schon sehr rein in den Handel. Behufs seiner Läuterung löst man ihn in gleichen Theilen heissen Wassers, lässt unter Umrühren krystallisiren und sammelt die aus der Mutterlauge entfernten Krystalle in einem Zuckerhuttrichter, woselbst sie mit gesättigter Salmiaklösung abgespült werden.

Eigenschaften: Weisse, harte, krystallinische Brode, welche ein blendend weisses, geruchloses Pulver geben. Die Krystalle sind luftbeständig, erhitzt völlig flüchtig, in 3 Theilen kaltem, in gleichen Theilen heissem Wasser zu einer neutralen, völlig farblosen Flüssigkeit löslich; beim Auflösen wird grosse Kälte entwickelt (30 g in 100 g H_2O von 13° auf — 5°).

Erkennung: Entwickelung von NH_3 beim Erhitzen mit CaO Fällung der Lösung durch $NAgO_3$.

Prüfung auf Metalle: die wässrige Lösung (1 : 10) darf weder durch H_2S, noch durch NH_4HS gefällt werden, ebensowenig durch

„ auf SH_2O_4: $BaCl_2$;

„ auf Fe: Ferrocyankalium soll erst nach einiger Zeit in der verdünnten Lösung eine blaue Färbung hervorbringen;

„ auf Ba: durch verdünnte H_2SO_4 soll die Lösung nicht getrübt werden;

„ auf Rhodanverbindungen: die wässrige Lösung des Abdampfrückstandes eines heiss bereiteten alkoholischen Auszuges darf durch Fe_2Cl_6 nicht geröthet werden.

Ammonium chloratum ferratum.

Gewinnung: 32 Th. NH_4Cl werden mit 9 Th. Liq. Ferr. sesquichlor. (10% Fe) gemischt und im Dampfbade zur Trockne gebracht.

Eigenschaften: Der Eisensalmiak stellt, zerrieben, ein orangegelbes hygroscopisches, in Wasser leicht lösliches Pulver dar, welches 2,5% Eisen, (= 7,25% Eisenchlorid) enthält.

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen an einem dunkelen Orte.

Ammonium bromatum. NH_4Br.

Ammoniumbromid.

Man erhält das NH_4Br durch Eintragen von Br in starke Ammonlösung (überschüssig) und Concentriren des Filtrates. Um

etwa vorhandenes Bromat zu entfernen wird mit H_2S durchgeschüttelt und das Filtrat unter Zusatz von etwas NH_4HO eingedampft. — Das Salz ist auch durch Wechselzersetzung von Ammonsulfat mittels Kaliumbromidlösung zu erhalten; man wendet concentrirte Lösungen an, setzt schliesslich noch Akohol zu und dampft die vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltrirte Lösung ein.

Eigenschaften: Farblose, hygroskopische, an der Luft gelb werdende Säulen, welche sublimirbar und beim Erhitzen völlig flüchtig sind.

Prüfung auf Bromat: die wässrige Lösung (1 : 10) darf durch verdünnte H_2SO_4 nicht gebräunt werden;

„ auf J: 5 cc der wässrigen Lösung, mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, dürfen, mit Chloroform geschüttelt, dasselbe nicht violett färben;

„ Cl: 10 cc einer Lösung von 3 g scharf getrockneten Salzes in 100 cc H_2O dürfen nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 31,1 cc $^1/_{10}$ Silberlösung zur bleibenden Röthung verbrauchen (vide Kalium bromat).

Ammonium iodatum NH_4J.

Ammoniumjodid.

Gewinnung: Man setzt Jod frischem Schwefelammon zu, so lange, als es gelöst wird, und bringt das mit NH_4HO alkalisch gemachte Filtrat zur Trockne.



$$2(NH_4HS) + 2\,J = H_2S + S + 2(NH_4J).$$

Das Salz ist auch durch Zersetzung von $(NH_4)_2SO_4$ durch KaJ zu erhalten; Ka_2SO_4 wird auf Zusatz von Alkohol der concentrirten Lösung ausgeschieden, dies Filtrat zur Trockne gebracht.

Eigenschaften: Blendend weisses, in Wasser und Weingeist lösliches Pulver.

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen.

Ammonium sulfuratum $(NH_4)_2S$.

Ammoniumsulfid.

Gewinnung: Das Ammoniumsulfid, welches der angeführten Formel entspricht, ist nur in wässriger Lösung bekannt. Man rhält dieselbe durch Vermischen einer mit H_2S gesättigten Menge NH_4HO lösung mit gleichem Volum ungesättigter NH_4HO lösung. Der für die Analyse verwendbare Liq. ammonii hydrosulfurati enthält Ammoniumsulfhydrat NH_4HS und wird erhalten durch Sättigung von NH_4HO lösung mit H_2S:



$$NH_4HO + H_2S = H_2O + NH_4HS.$$

Aus mit H_2S gesättigter alkoholischer NH_4HS scheidet sich das Salz in farblosen nadelförmigen Krystallen ab, welche leicht löslich in Wasser und in Weingeist sind.

Die wässrige Lösung zersetzt sich leicht und wird gelb unter Bildung von zweifach Schwefelammon $(NH_4)_2S$; bei weiterer Zersetzung entsteht schwefelsaures Ammon neben Schwefel, welcher ausfällt:

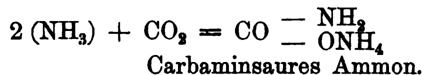


$$4(NH_4S) + 10O = 2(NH_4)_2SO_4 + 2(H_2O) + 2S.$$

Ammonium carbonicum $(NH_4)_2CO_3$.

Ammoniumcarbonat.

Gewinnung: Das sogenannte kohlensaure Ammonium, welches in den Handel kommt, und welches von der Pharmacopöe gewünscht wird, ist das neutrale Salz nicht; es ist auch nicht das saure Salz, sondern eine Verbindung von kohlensaurem Ammon mit carbaminsaurem Ammon; letzteres ist wieder als eine Zusammenlagerung von Ammoniak und Kohlensäureanhydrid aufzufassen.



$$2(NH_3) + CO_2 = CO \begin{matrix} - NH_2 \\ - ONH_4 \end{matrix}$$

Carbaminsaures Ammon.

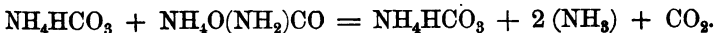
Es wird fabrikmässig gewonnen durch Sublimation von Salmiak und Kreide; ersterer durch Sättigen der ammoniakalischen Flüssigkeiten, welche bei der Spodium- und Leuchtgasbereitung als Destillationsproducte gewonnen werden, mit Salzsäure.



$$4(NH_4Cl) + 2(CaCO_3) = NH_4HCO_3 + CO(NH_2)NH_4O.$$

Auch aus dem Sulfat wird in gleicher Weise Carbonat bereitet.

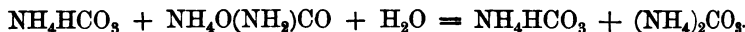
Eigenschaften: Weisse, durchschimmernde, harte Krystallmassen, welche stark alkalisch reagiren, an der Luft verwittern, in 4—5 Theilen kaltem Wasser, schwerer in Weingeist löslich sind, mit Säure übergossen, aufbrausen und bei mässiger Wärme völlig flüchtig sind. Bei längerer Aufbewahrung findet eine Zersetzung des carbaminsauren Salzes statt nach folgender Gleichung:



$$NH_4HCO_3 + NH_4O(NH_2)CO = NH_4HCO_3 + 2(NH_3) + CO_2.$$

Während NH_3 und CO_2 entweichen, überzieht das saure Salz die festen Stücke mit weisser, pulverförmiger Kruste. — Beim Behandeln des käuflichen Salzes mit Alkohol bleibt das Carbonat ungelöst, während das Carbaminat in Lösung geht und aus dieser in schönen, ammoniakalisch riechenden Krystallen erhalten werden kann. Letztere zerfallen beim Erwärmen wieder in CO_2 und NH_3 und liefern beim Erhitzen auf 135^0 in zugeschmolzenen Röhren

Carbamid. — In wässriger Lösung zerfällt das Salz in neutrales und saures Carbonat:



$$NH_4HCO_3 + NH_4O(NH_2)CO + H_2O = NH_4HCO_3 + (NH_4)_2CO_3.$$

Prüfung auf Metalle: eine mit Essigsäure angesäuerte wässrige Lösung darf durch H_2S nicht verändert werden; ebensowenig durch

„ auf SH_2O_4: $BaCl_2$, oder durch

„ auf Ca: $\overline{Am}\ \overline{Ox}$;

„ anf Cl und J: $NAgO_3$ darf in einer, mit NHO_3 übersäuerten Lösung nur eine sehr unbedeutende Trübung hervorrufen, keinenfalls aber gelbes AgJ ausscheiden;

„ auf CO_2gehalt: durch Titriren mittelst Normalsäure, oder im Will'schen Apparat: reines, officinelles Salz muss 66% CO_2 enthalten;

„ auf Empyreuma: kann nur durch den Geruch erkannt werden.

Aufbewahrung: In sehr gut verschlossenen Gefässen an trockenen Orten.

Ammonium sulfuricum $(NH_4)_2SO_4$.

Neutrales Ammoniumsulfat.

Wasserfreies gut krystallisirendes Salz, welches bei Bedarf durch Sättigung einer kohlensauren Ammonlösung mit Schwefelsäure und Krystallisirenlassen erhalten werden kann. Technisch wird es als Nebenprodukt bei der Leuchtgasbereitung erhalten. Die Laming'sche Masse, eine Mischung von $Fe_2(OH)_6$, CaOH und $CaSO_4$ bindet Aetz- und kohlensaures Ammon und setzt dasselbe in Sulfat um, welches durch Auslaugen etc. erhalten wird.

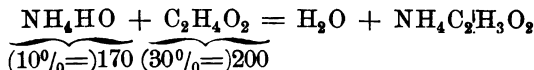
Ammonium aceticum $NH_4C_2H_3O_2$.

Ammoniumacetat.



$$CH_3 — CO . ONH_4.$$

Gewinnung: Nur die Lösung des Salzes ist officinell (Spiritus Mindereri). Man erhält sie durch Neutralisirung von Salmiakgeist (10%) mit verdünnter Essigsäure (30%) und Vermischen der neutralisirten Salzlösung mit destillirtem Wasser zum spec. Gew. 1,032 — 1,034.



$$\underbrace{NH_4HO}_{(10\%=)170} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{(30\%=)200} = H_2O + NH_4C_2H_3O_2$$

Eigenschaften: Das Salz, welches durch Eintragen von $(NH_4)_2CO_3$ in 50^0 warmen Eisessig und Kaltstellen neben $CaCl_2$ in

säulenförmigen Krystallen erhalten werden kann, ist sehr leicht zerfliesslich. Die Lösung ist klar, farblos, neutral, entwickelt, mit Aetzkalilauge erhitzt, Ammoniak, wird durch Eisenchlorid tief roth gefärbt, muss, auf Platinblech erhitzt, völlig flüchtig sein und soll 15% des Salzes enthalten.

Prüfung auf Metalle: H_2S darf die schwach angesäuerte Lösung nicht fällen;
auf SH_2O_4: ebensowenig $BaCl_2$.
Im übrigen wie Kalium aceticum.

Ammonium oxalicum $(NH_4)_2C_2O_4, H_2O$.

Ammoniumoxalat.

Das, als Reagens auf Kalksalze zu verwendende, oxalsaure Ammon wird erhalten durch Sättigung von Salmiakgeist mit Oxalsäure und Krystallisation der filtrirten Flüssigkeit. Nadelförmige Krystalle, welche in (20) Wasser löslich, in Weingeist unlöslich sind.

Ammonium uricum $NH_4HC_5H_2N_4O_3$.

Saures Ammoniumurat.

Gewinnung: Zersetzen des harnsauren Kalium mittelst Salmiak, oder directes Auskochen von Schlangenexcrementen mit Aetzkalilauge und Zersetzen der filtrirten Flüssigkeit mit Salmiak. Das harnsaure Ammonium wird als weisses Pulver von mikroskopischen Krystallen gefällt, welches in 1600 Theilen Wasser löslich, beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig ist.

Erkennung: Beim Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure und langsamen Eintrocknen bei mässiger Wärme auf einer Porcellanplatte bleibt ein zwiebelrother Rückstand, welcher beim Uebergiessen mit NH_4HO purpurroth, und mit KaHO carmoisinfarbig erscheint (Murexidbildung).

Baryum,

zuerst rein dargestellt von Bunsen.

Ba = 137 (Aequivalentgewicht 68,5).

Vorkommen: Im Schwerspath ($BaSO_4$) und im Witherit ($BaCO_3$).

Darstellung: Zersetzen des schmelzenden $BaCl_2$ durch den galvanischen Strom.

Eigenschaften: Goldgelb glänzendes, nicht flüchtiges Metall, welches Wasser mit grösster Heftigkeit zersetzt, und selbst zu Oxyd-

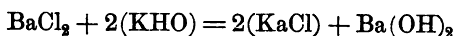
hydrat gelöst wird. Die wässrigen Lösungen der Baryumsalze werden durch Kaliumdichromat und durch $BaSO_4$ gefällt. Unlösliche Salze können durch Kochen mit Na_2CO_3 in kohlensaures Salz übergeführt werden, welches in HCl löslich ist. Die Baryumsalze ertheilen farblosen Flammen grüne Färbung und rufen im Spectrum charakteristische Linien hervor.

BaO, Oxyd. **BaO_2, Hyperoxyd.**

Baryum causticum $Ba(OH)_2$, 8 (H_2O).

Bariumhydroxyd.

Gewinnung: Aetzbaryt wird am einfachsten erhalten durch Kochen einer concentrirten Chlorbaryumlösung mit concentrirter Aetzalkalilauge und Auskrystallisirenlassen.



$$BaCl_2 + 2(KHO) = 2(KaCl) + Ba(OH)_2$$

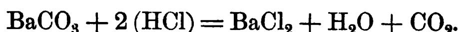
oder durch Glühen des salpetersauren Baryum (8) mit (3) Eisenfeile, Ausziehen der Schmelze mit Wasser, Filtriren und Krystallisirenlassen.

Eigenschaften: Grosse Prismen oder Blätter, welche in 3 Theilen heissem, in 20 Theilen kaltem Wasser löslich sind (Barytwasser) und, wie die Alkalilaugen, leicht CO_2 aus der Luft anziehen.

Baryum chloratum $BaCl_2$, 2 (H_2O).

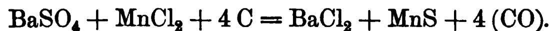
Baryumchlorid.

Gewinnung. Lösen von Witherit in Salzsäure, Filtriren und Auskrystallisirenlassen.



$$BaCO_3 + 2(HCl) = BaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Etwa vorhandenes Eisenchlorür wird durch Zusatz von Chlorkalk in Chlorid übergeführt, und durch überschüssig zugesetzten $BaCO_3$ ausgefällt: das Filtrat kann concentrirt und mit Weingeist gefällt werden. — Oder, man glüht die bei der Chlorkalkfabrikation verbleibenden, mit Witherit gesättigten, $MnCl_2$ haltigen, eingedampften Laugen mit Schwerspath und Kohle, zieht die Schmelze mit Wasser aus und bringt zur Krystallisation:



$$BaSO_4 + MnCl_2 + 4\,C = BaCl_2 + MnS + 4(CO).$$

Eigenschaften: Schuppenförmige, durchscheinende, farblose, luftbeständige Tafeln, welche in 2,5 kaltem, in 1,5 heissem Wasser, zu einer neutralen Flüssigkeit löslich sind, sehr bitter schmecken, in grösseren Dosen giftig wirken, und, wie alle Baryumsalze, aus wässriger Lösung durch SH_2O_4 gefällt werden.

Prüfung auf Metalle: H_2S und NH_4HS dürfen die wässrige Lösung nicht verändern;

„ auf Ca: der mit gepulverten Krystallen geschüttelte Weingeist darf kein leicht zerfliessliches Salz aus ihnen lösen; die mit Essigsäure angesäuerte wässrige Lösung darf durch $\overline{Am}\,\overline{Ox}$ nicht gefällt werden;

„ auf Sr: der mit gepulverten Krystallen geschüttelte Weingeist darf nicht mit zinnoberrother Flamme verbrennen.

Baryum jodatum BaJ_2.

Baryumjodid.

Gewinnung: Jod wird in eine Mischung von unterschwefelsaurem Baryum und Wasser eingetragen, so lange es gelöst wird; entstandene SH_2O_4 wird durch $BaCO_3$ unter Anwendung von Wärme ausgefällt; Filtrat wird im Vacuum zur Trockne eingeampft.

Eigenschaften: Gelbliches, sehr hygroscopisches Pulver, welches mit der Zeit braun wird und in kleinen, schwarzen, wohlverschlossenen Gläsern aufzubewahren ist.

Baryum carbonicum $BaCO_3$.

Baryumcarbonat.

Vorkommen und Gewinnung: Natürlich als Witherit; rein durch Fällung von $BaCl_2$lösung durch kohlensaures Ammon.



$$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = 2(NH_4Cl) + BaCO_3$$

Eigenschaften: Geruch- und geschmackloses, weisses, giftiges Pulver, welches in Wasser schwer, in Säuren leicht löslich ist.

Baryum sulfuricum $BaSO_4$.

Baryumsulfat.

Natürlich, aber unrein, als Schwerspath. Das durch H_2SO_4 Baryumlösungen ausgefällte Salz bildet eine unter dem Namen „Blanque fixe“ bekannte Malerfarbe.

Baryum sulfurosum $BaSO_3$.

Neutrales Baryumsulfit.

Gewinnung: Zersetzen einer Mischung von Witherit mit Wasser durch Unterschwefelsäure bis zur Entfernung sämmtlicher Kohlensäure event. bis zur deutlich sauren Reaction des Gemisches; der sich beim Stehen abscheidende Niederschlag wird gesammelt und getrocknet.

Baryum nitricum $Ba(NO_3)_2$.

Barumnitrat.

Gewinnung: Lösen des kohlensauren Salzes in verdünnter Salpetersäure und Krystallisirenlassen.

Eigenschaften: Farblose, octaedrische Krystalle, welche in 12 Theilen kaltem, in 3 Theilen kochendem Wasser löslich sind.

Baryum aceticum $Ba(C_2H_3O_2)_2$.

Baryumacetat.

$(CH_3-CO.O)_2Ba$.

Gewinnung: Lösen des kohlensauren Salzes in verdünnter Essigsäure und Krystallisirenlassen.

Eigenschaften: Vierseitige Säulen oder Täfelchen, welche leicht löslich in Wasser sind.

Strontium,

zuerst rein dargestellt von Bunsen.

$\overset{\prime\prime}{Sr} = 87{,}5$ (Aequivalentgewicht 43,75).

Vorkommen: Im Cölestin ($SrSO_4$) und im Strontianit ($SrCO_3$).

Gewinnung: Wie Baryum.

Eigenschaften: Ein dem Baryum sehr ähnliches, leicht oxydirbares Metall, dessen Salze im Allgemeinen denen des Baryum entsprechen, farblose Flammen zinnoberroth färben und ebenfalls characteristische Linien im Spectrum hervorrufen. Die wässrigen Lösungen werden durch kohlensaure und phosphorsaure Alkalien, ferner durch SH_2O_4, jedoch langsamer, als Barytsalzlösungen gefällt; ebenso durch $\bar{Am}\,\bar{Ox}$, jedoch auch aus essigsaurer Lösung. Kaliumdichromat fällt die Lösungen nicht. Das salpetersaure Salz findet vielfach Verwendung in der Feuerwerkerei. Spec. Gew. 2,54.

Calcium,

zuerst rein dargestellt von Bunsen.

$\overset{\prime\prime}{Ca} = 40$ (Aequivalentgewicht 20).

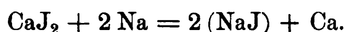
Vorkommen: Im Arragonit (Rhombische Säulen), Kalkspath (Rhomboeder), Marmor, in der Kreide (überall als $CCaO_3$, mehr oder weniger rein); im Dolomit ($CaCO_3$, $MgCO_3$), im Muschel-

kalk ($CaCO_3$, Ca_2SiO_4), im Anhydrit und Alabaster ($CaSO_4$), im Gyps ($CaSO_4$, $2H_2O$), im Osteolith ($Ca_3P_6O_8$), im Wollastonit ($CaSiO_4$), in Apatitgesteinen, ferner, gelöst, in fast allen Gewässern.

Gewinnung: Wie Baryum. Ferner durch Zusammenschmelzen von Chlorcalcium, Jodkalium und Natrium.



$$CaCl_2 + 2(KaJ) = CaJ_2 + 2(KaCl),$$



$$CaJ_2 + 2Na = 2(NaJ) + Ca.$$

Eigenschaften: Kanonenbronzeähnliches Metall, welches Wasser und verdünnte Salpetersäure heftig zersetzt, erhitzt, mit brillanter Lichtentwickelung verbrennt, farblose Flammen gelbroth färbt und im Spectrum characteristische Linien hervorruft. Spec. Gew. 1,527. Die wässrigen Lösungen der Salze werden durch H_2SO_4 in sehr verdünnten Lösungen nicht gefällt, wohl aber durch kohlensaure und phosphorsaure Alkalien; oxalsaures Ammon giebt auch bei grösster Verdünnung einen, in Oxal- und Essigsäure unlöslichen, Niederschlag.

CaO, Oxyd. CaO_2, Hyperoxyd.

Calcaria usta CaO.

Calciumoxyd.

Gewinnung: Natürlich vorkommendes $CaCO_3$ (Kalkstein) wird in Kalköfen gebrannt (periodisch oder continuirlich). Reiner Kalk heisst fett, mit Thon, Quarz, Sand etc. verunreinigt heisst er mager. Kalkstein, welcher zu stark erhitzt wird, giebt einen Kalk, welcher nicht mehr gelöscht wird und todt gebrannt heisst. Cemente oder hydraulische Kalke werden durch Brennen von kieselsäurehaltiger Thonerde mit Kreide erhalten, und haben die Eigenschaft, durch Wasseraufnahme zu erhärten. Chemisch reiner Aetzkalk wird erhalten durch Erhitzen des Arragonit oder des weissen Marmors.

Eigenschaften: Amorphe weisse bis graue Stücke, welche die Form des Materials beibehalten, aus welchem sie bereitet wurden, und die, mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser übergossen, stark erhitzt werden und in ein weisses Pulver zerfallen (Calciumhydroxyd $CaO + H_2O = Ca[OH]_2$), welches mit mehr Wasser angerührt, einen Brei bildet (Löschen des Kalkes; Kalkbrei, Kalkmilch) und in 7—800 Theilen kaltem Wasser löslich ist. Eine gesättigte, filtrirte Lösung in Wasser ist unter dem Namen Aqua calcis officinell. Das Kalkwasser ist krystallklar, geruch- und geschmacklos, reagirt alkalisch, wird beim Kochen und durch Aufnahme von Kohlensäure getrübt und giebt mit Quecksilberchlorür- und

Chloridlösungen schwarze, resp. rothgelbe Niederschläge, welche in der Aqua phagedaenica nigra und Aqua phagedaenica flava die wirksamen Bestandtheile bilden.

Prüfung: Aetzkalk soll in verdünnter NHO_3 bis auf höchstens 6 % Rückstand löslich sein, ohne aufzubrausen (CO_2).

„ auf Metalle: die mit NH_4HO gesättigte Lösung soll durch NH_4HS nicht, oder nur ganz wenig verändert werden;

„ des Kalkwassers auf Gehalt an $Ca(OH)_2$: 100 cc., mit 3,5 bis 4,0 cc. Normalsäure vermischt, müssen alkalische Reaction beibehalten:

$$Ca(OH)_2 = \frac{54}{2} = 37$$

$$0{,}037 . 3{,}5 = 0{,}129\ \%$$

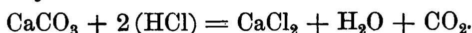
$$0{,}037 . 4{,}0 = 0{,}148\ \%$$

Aufbewahrung in gut verschlossenen Gefässen.

Calcium chloratum $CaCl_2$, 6 (H_2O).

Calciumchlorid.

Gewinnung: Nebenprodukt chemischer Fabriken bei der Salmiakbereitung. Im Laboratorium wird es bereitet durch Lösen von kohlensaurem Kalk (weissem Marmor) in Salzsäure, Filtriren, Eindampfen, Krystallisirenlassen oder Schmelzen:



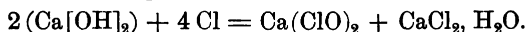
$$CaCO_3 + 2\,(HCl) = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Eigenschaften: Wasserklare, sehr hygroscopische Rhomben, welche beim Erhitzen Krystallwasser abgeben, leicht löslich in Wasser und Weingeist sind, beim Auflösen (zumal mit Schnee oder NaCl zusammen) höchst bedeutende Temperaturabnahme (—48°) bewirken; das geschmolzene Salz entwickelt beim Auflösen Wärme.

Calcium hypochlorosum $CaCl_2O_2 + CaCl_2$, 2 (H_2O).

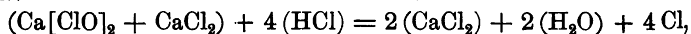
Calcium hypochlorit. Chlorkalk.

Gewinnung: Nebenprodukt bei der Sodabereitung nach Leblanc, wo die werthlose HCl über MnO_2, das entwickelte Chlor aber durch zerfallenes CaO geleitet wird:



$$2\,(Ca[OH]_2) + 4\,Cl = Ca(ClO)_2 + CaCl_2, H_2O.$$

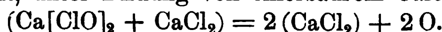
Eigenschaften: Chlorkalk ist ein weisses Pulver, welches beim Liegen an der Luft Chlor entwickelt (durch Einwirkung von CO_2), in Wasser nur theilweise löslich ist, durch Säuren zersetzt wird,



$$(Ca[ClO]_2 + CaCl_2) + 4\,(HCl) = 2\,(CaCl_2) + 2\,(H_2O) + 4\,Cl,$$

hierbei Chlor entwickelnd und deshalb als Bleich- und Desinfectionsmittel etc. angewandt wird.

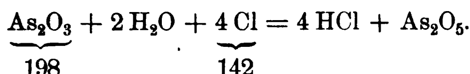
Bei Einwirkung von Sonnenlicht und beim Kochen wird Sauerstoff entwickelt, unter Bildung von chlorsaurem Calcium.



$$(Ca[ClO]_2 + CaCl_2) = 2\,(CaCl_2) + 2\,O.$$

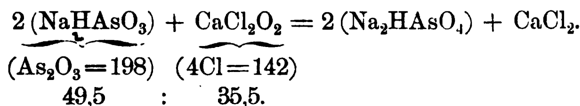
Ein der Formel entsprechender Chlorkalk müsste 48,9 % Chlor enthalten. Es gelangt aber nur ein Theil desselben zur Wirksamkeit und dieser beträgt durchschnittlich 25—32 % und ist in 10 Theilen Wasser löslich.

Die Prüfung des Chlorkalk auf seine Ergiebigkeit an Chlor (wirksames Chlor) nennt man Chlorimetrie. Gay-Lussac, welcher die ersten Methoden für Chlorimetrie angab, bezeichnet die Volumprocente als Grade, während jetzt nur noch der Chlorgehalt nach Gewichtsprocenten bestimmt und angegeben wird. Die von Gay-Lussac angegebene Methode beruht auf der Ueberführung arseniger Säure in Arsensäure durch Chlor, bei Anwesenheit von Wasser:



$$\underbrace{As_2O_3}_{198} + 2\,H_2O + \underbrace{4\,Cl}_{142} = 4\,HCl + As_2O_5.$$

Pénot und Mohr befolgen dieselben Principien, nur dass sie die arsenige Säure in alkalischer Lösung anwenden.



$$\underbrace{2\,(NaHAsO_3)}_{(As_2O_3=198)} + \underbrace{CaCl_2O_2}_{(4Cl=142)} = 2\,(Na_2HAsO_4) + CaCl_2.$$

$$49{,}5 \quad : \quad 35{,}5.$$

4,95 arsenigsaures Natrium (unter Zusatz von Soda, vide Chlorbestimmung im Aqua chlorata) zu 1 Liter gelöst, entspricht im cc. 0,00355 Chlor. Man mischt, um directe Procente zu erhalten, 7,1 Chlorkalk gut mit Wasser, und füllt, ohne zu filtriren, bis 1 Liter auf. Von dieser trüben Flüssigkeit werden 50 cc. abgemessen (= 0,355 Chlorkalk) und diesen wird so lange arsenigsaure Lösung zugelassen, als noch Ueberführung in Arsensäure bewirkt wird resp. wirksames Chlor vorhanden ist (vide: Aqua chlorata). Die verbrauchten Kubikcentimeter Normallösung drücken den Procentgehalt an wirksamem Chlor aus. (Gesetzt, es wären 28 cc. Lösung verbraucht, so würden 28 . 0,00355 = 0,0994 Chlor entsprechen, und da 0,0994 Chlor in 0,355 Chlorkalk enthalten sind, so müssen 0,355 : 100 = 0,0994 : ($\times$ = 28) in 100 Theilen 28 Theile enthalten sein.

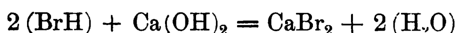
Die neue Pharmakopöe schreibt folgende Prüfung vor: 0,5 g Chlorkalk werden mit 100 cc. Wasser angerieben; nachdem 2 g KaJ, 20 Tropfen HCl und etwas Stärkelösung zugesetzt worden sind, müssen mindestens 28,5 cc. $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes (Entfärbung) gebraucht werden. (28,5 . 0,00355 . 200 = 20 %, vide Aq. chlorata.)

Aufbewahrung: Vor Licht geschützt, an trockenen Orten, in gut verschlossenen Gefässen.

Calcium bromatum $CaBr_2$.

Calciumbromid.

Bromcalcium wird erhalten durch Zersetzung der Bromwasserstoffsäure mit Aetzkalk in berechneten Mengen:



$$2\,(BrH) + Ca(OH)_2 = CaBr_2 + 2\,(H_2O)$$

oder durch einfaches Schütteln von Kalkbrei mit Brom, Concentriren und Ausfällen mit Weingeist:



$$6\,(Ca[OH]_2) + 12\,Br = 5\,(CaBr_2) + Ca(BrO_3)_2 + 6\,(H_2O).$$

Weisses, amorphes, sehr hygroscopisches, in Wasser und Weingeist leicht lösliches, Salz.

Calcium jodatum CaJ_2

Calciumjodid.

Jodcalcium ist zu bereiten wie Jodbaryum, oder Bromcalcium, unter Anwendung entsprechender Substanzen, und ist aus concentrirten wässrigen Lösungen krystallinisch zu erhalten.

Calcium fluoratum $CaFl_2$.

Calciumfluorid.

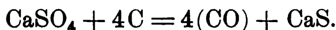
Fluorcalcium findet sich krystallisirt (Flussspath), auch derb; das Pulver ist in Wasser wenig löslich; conc. SH_2O_4 entwickelt Fluorwasserstoffsäure.

Calcium sulfuratum CaS.

Hepar sulfuris calcareum.

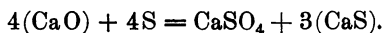
Calciumsulfid.

Gewinnung: Schwefelcalcium wird erhalten durch Erhitzen von gebranntem Gyps mit Kohle.



$$CaSO_4 + 4\,C = 4\,(CO) + CaS.$$

Mehr oder weniger mit schwefelsaurem Calcium verunreinigt durch Erhitzen von Aetzkalk mit (0,5) Schwefel:



$$4\,(CaO) + 4\,S = CaSO_4 + 3\,(CaS).$$

Der in Hospitälern als Krätzmittel in Gebrauch gezogene Liquor Calcii sulfurati wird erhalten durch anhaltendes Kochen von (4) Aetzkalk, (5) Schwefelblumen und (25) Wasser.



$$3\,(Ca[OH]_2) + 12\,S = CaS_2O_3 + 3\,(H_2O) + 2\,(CaS)_5$$

Eigenschaften: Das trockene Schwefelcalcium ist eine weissliche amorphe Masse, welche schwer löslich in Wasser (in 500 Th.)

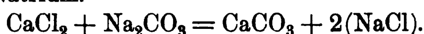
ist, beim Zusatz von Säuren H_2S entwickelt und selbst durch den blossen Kohlensäuregehalt der Luft zersetzt wird. — Obsolet.

Calcaria carbonia $CaCO_3$.

Neutrales Calciumcarbonat.

Vorkommen: Isländischer Kalkspath (durchsichtige, lichtbrechende Rhomben), Arragonit (säulenförmig), Marmor, Kreide, Muschelschaalen (Conchae praeparatae), Krebssteine (Lapides cancrorum (Eierschaalen, Tuffstein, Tropfstein, Sprudelstein.)

Gewinnung: Der ganz reine kohlensaure Kalk wird erhalten durch Fällung von reiner Chlorcalciumlösung durch kohlensaures Ammon oder Natrium.



$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2(NaCl).$$

Stellt man das $CaCl_2$ durch Auflösen von Marmor oder Kreide in HCl dar, so hat man das, in diesen Ingredienzien enthaltene Eisenoxydul durch Zusatz von Chlorkalk in Oxyd überzuführen, und dieses durch überschüssige Kreide auszufällen. Das erwärmte, eingedampfte Filtrat kann sodann direct mit Sodalösung gefällt werden.

Eigenschaften: Der reine kohlensaure Kalk bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure unter Aufbrausen löslich ist; in Wasser ist es schwer löslich (in 10,600 Theilen).

Prüfung auf NaCl: mit Wasser geschüttelt, darf das Filtrat durch $NAgO_3$ kaum getrübt werden,

" auf fremde Salze: und darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Calcium sulfuricum $CaSO_4$.

Calciumsulfat.

Vorkommen: Anhydrit (wasserfrei), Gyps (Alabaster, Marienglas, Fasergyps mit 2 Mol. Krystallwasser). Der Gyps wird durch Brennen entwässert; zu stark gebrannter Gyps, welcher beim Anrühren mit Wasser nicht mehr erhärtet, heisst todt gebrannt.

Eigenschaften: Weisses, amorphes Pulver, welches, mit Wasser zum Brei angerührt, nach wenigen Minuten erhärtet, in Wasser wenig, in Weingeist gar nicht löslich ist; grösste Löslichkeit in Wasser bei 35^0 (1:360 Gypswasser).

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen.

Calcium sulfurosum $CaSO_3$, $2(H_2O)$.

Calciumsulfit.

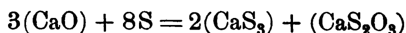
Gewinnung: 28 Th. CaO werden mit 18 Th. H_2O gelöscht. Das auf Hürden ausgebreitete oder in rotirende Trommeln geschüttete Hydrat wird mit SO_2 übersättigt.

Eigenschaften: Blassgelbes krystallinisches Pulver, aus welchem Säuren SO_2 frei machen. Handelsartikel. — Die Lösung des Bisulfites wird erhalten durch Einleiten von SO_2 in Kalkmilch bis zur Lösung (enthält gewöhnlich 12 %).

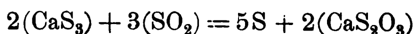
Calcium subsulfurosum CaS_2O_3, 6(H_2O).

Calciumhyposulfit.

Gewinnung: Eine durch Kochen von Aetzkalk und Schwefel mit Wasser erhaltene Dreifachschwefelcalciumlösung wird durch eingeleitete schweflige Säure zersetzt (bis die Lösung entfärbt ist); das Filtrat wird bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur zur Krystallisation gebracht.



$$3(CaO) + 8S = 2(CaS_3) + (CaS_2O_3)$$

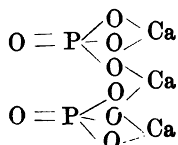


$$2(CaS_3) + 3(SO_2) = 5S + 2(CaS_2O_3)$$

Eigenschaften: Sechsseitige Säulen, welche in gleichen Theilen Wasser löslich sind. Das Salz dient zur Darstellung von Natriumhyposulfit und zu technischen Zwecken.

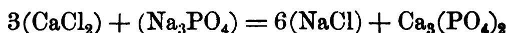
Calcium phosphoricum neutrale $Ca_3(PO_4)_2$.

Neutrales Calciumphosphat.



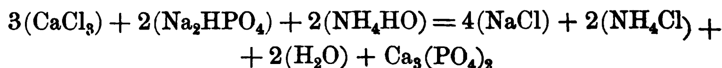
Vorkommen: Mit Chlor oder Fluor in den Apatitgesteinen, im Phosphorit, im Osteolith, in den Koprolithen, aus dem verwitternden Gestein in die Ackerkrume und die Quellen gelangend, geht dieses Salz über in die Pflanzen und gelangt endlich in den thierischen Organismus, welchem es für den Aufbau des Knochengerüstes ein wesentliches Material liefert.

Gewinnung: Der phosphorsaure Kalk soll bereitet werden durch Fällen einer selbst bereiteten, von Eisen befreiten Chlorcalciumlösung durch neutrales phosphorsaures Natrium:



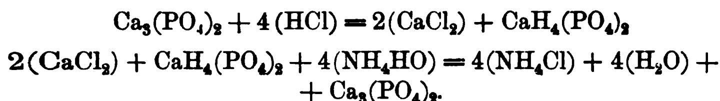
$$3(CaCl_2) + (Na_3PO_4) = 6(NaCl) + Ca_3(PO_4)_2$$

kann aber auch durch Fällen mit dem officinellen sauren phosphorsauren Natrium, unter Zusatz von Ammon



$$3(CaCl_3) + 2(Na_2HPO_4) + 2(NH_4HO) = 4(NaCl) + 2(NH_4Cl) + \\ + 2(H_2O) + Ca_3(PO_4)_2$$

oder durch Auflösen des in (weissgebrannten und gepulverten) Knochen enthaltenen dreibasisch phosphorsauren Calcium in Salzsäure und Fällen desselben durch Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak bereitet werden.



$$Ca_3(PO_4)_2 + 4(HCl) = 2(CaCl_2) + CaH_4(PO_4)_2$$

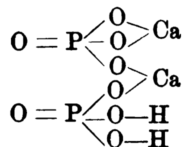
$$2(CaCl_2) + CaH_4(PO_4)_2 + 4(NH_4HO) = 4(NH_4Cl) + 4(H_2O) + \\ + Ca_3(PO_4)_2.$$

In allen Fällen ist etwa vorhandenes Eisenoxydul durch Zusatz von Chlorkalk in Oxyd überzuführen; dieses wird theils durch den Ueberschuss des Kalkes, theils als eisenhaltiges Phosphat durch zugesetztes Ammon ausgefällt und ist durch Filtriren von der Flüssigkeit zu trennen.

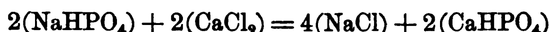
Eigenschaften: Leichtes, blendend weisses Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslicher in kohlensaurem Wasser, in Salz-, Salpeter- und Essigsäure ist. (Hauptbestandtheil des Cornu cervi ustum.)

Calcium phosphoricum officinale $CaHPO_4 . 2H_2O$.

Zweibasisches (Drittelsaures) Calciumphosphat.

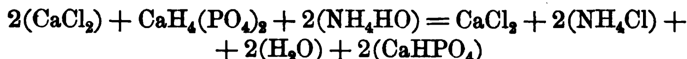


Gewinnung: Dieses officinelle Präparat soll durch Fällen einer eisenfreien, mit Essigsäure angesäuerten Chlorcalciumlösung mit officinellem phosphorsauren Natrium bereitet werden:



$$2(NaHPO_4) + 2(CaCl_2) = 4(NaCl) + 2(CaHPO_4)$$

oder aus Knochen, wie das vorbeschriebene Präparat, unter Anwendung der Hälfte Ammon, wie dort:



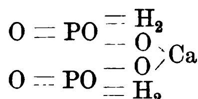
$$2(CaCl_2) + CaH_4(PO_4)_2 + 2(NH_4HO) = CaCl_2 + 2(NH_4Cl) + \\ + 2(H_2O) + 2(CaHPO_4)$$

Eigenschaften: Blendend weisses, leichtes krystallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich, in kohlensaurem Wasser und in Essigsäure etwas, in Salpetersäure leicht löslich ist.

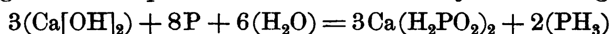
Prüfung auf Cl: die verdünnte salpetersaure Lösung darf durch $NAgO_3$ nur sehr schwach,
„ auf SH_2O_4: durch $BaCl_2$ aber nicht getrübt werden;
„ auf Fe: die mit NH_4HO überschüssig versetzte Lösung muss durch NH_4HS rein weiss, aber nicht grün oder schwarz gefällt werden.

Calcium hypophosphorosum $Ca(H_2PO_2)_2$.

Calciumhypophosphat.



Gewinnung: Phosphor wird unter Erwärmen in Kalkmilch gelöst; unter Entweichen des brennbaren Phosphorwasserstoffgases geht die Bildung des Phosphats von Statten; unzersetzter Kalk wird durch eingeleitete Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat nach vorsichtigem Eindampfen im Wasserbade zur Krystallisation gebracht.



$$3(Ca[OH]_2) + 8P + 6(H_2O) = 3Ca(H_2PO_2)_2 + 2(PH_3)$$

Eigenschaften: Kleine durchsichtige Säulen, welche in 6 Th. H_2O löslich sind und beim Erhitzen zersetzt werden unter PH_3entwickelung.

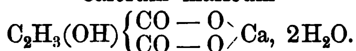
Calcium benzoicum $(C_6H_5 - CO - O)_2Ca, 2H_2O$.

Calciumbenzoat.

Gewinnung: Gepulvertes Benzoeharz wird mit Aetzkalk und Wasser ausgekocht, filtrirt und zur Krystallisation gebracht; oder, Naphtalin wird zu Phtalsäure oxydirt und diese durch Erhitzen mit Aetzkalk gespalten (in unlösliches kohlensaures und gelöst bleibendes benzoesaures Calcium); Filtrat wird zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften: Lange, glänzende Nadeln, welche löslich in Wasser und Weingeist sind.

Calcium malicum.

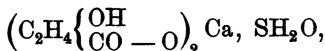


$$C_2H_3(OH)\begin{cases}CO - O\\CO - O\end{cases}Ca,\ 2H_2O.$$

Calciummalat.

Gewinnung: Das durch Kochen des Vogelbeersaftes mit Aetzkalk entstehende neutrale äpfelsaure Calcium krystallisirt aus heisser, verdünnter salpetersaurer Lösung in grossen, durchsichtigen Rhomben als saures Salz, welches in 50 Theilen Wasser löslich ist.

Calcium lacticum.



$$\left(C_2H_4\begin{cases}OH\\CO - O\end{cases}\right)_2 Ca,\ SH_2O,$$

Calciumlactat.

Gewinnung: Wässrige Milchsäurelösung wird mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, das Filtrat zur Krystallisation gebracht; in Wasser leicht lösliches Salz. (vide Zinc. lacticum.)

Magnesium,

entdeckt von Davy 1808, zuerst isolirt von Bussy, fabrikmässig 1857 von St. Claire Deville.

$\overset{..}{Mg}$ = 24 (Aequivalentgewicht 12).

Vorkommen: An Säuren gebunden im Magnesit ($CMgO_3$), Talkspath, Dolomit ($CMgO_3$, $CCaO_3$), im Meerschaum, Serpentin, Talkstein ($SiMg_2O_4$), im Struvit [$PMg(NH_4)O_4$]; ferner in vielen Mineralwässern und im Meere ($MgCl_2$).

Gewinnung: Glühen des $MgCl_2$ mit Na.

Eigenschaften: Silberweisses, hellglänzendes, dehnbares Metall, welches, erhitzt, an der Luft unter prachtvoller Lichtentwickelung zu Oxyd verbrennt, Wasser nur in der Siedehitze zersetzt, in verdünnten Säuren löslich, und bei Weissglühhitze flüchtig ist. Spec. Gew. 1,74. Die wässrigen Lösungen der Mg salze werden bei Gegenwart von Ammoniumsalzen (Salmiak) durch kohlensaure Alkalien nicht gefällt, wohl aber durch phosphorsaures Natrium; der Niederschlag ist in verdünnten Säuren leicht löslich.

Magnesium oxydatum MgO.

Magnesiumoxyd. Gebrannte Magnesia. Talk- oder Bittererde.

Gewinnung: Durch Glühen des kohlensauren Magnesium zu erhalten. Uebermässig hohe Temperatur ist zu vermeiden, da ein überhitztes Präparat vom Wasser schwer gelöscht wird; man erhält ca. 40% von dem angewandten Carbonat. (Wird natürlich, krystallisirt als Periklas gefunden).

Eigenschaften: Rein weisses, höchst lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser sehr wenig, in allen Säuren ohne Gasentwicklung leicht löslich ist. Aus seinen sauren Lösungen wird durch die Hydroxyde der Alkalien das Hydrat (Hydroxyd, $Mg(OH)_2$) gefällt. (Natürlich als Brucit.)

Prüfung auf Ca: $0{,}2$ g werden mit 2 cc. Wasser und 8—9 Tropfen HCl erhitzt; nach Zusatz von 10 cc. NH_4Cl lösung, 20 cc. H_2O, 5 cc. NH_4HO und 6 cc. $Am\overline{Ox}$ lösung darf Trübung nicht sogleich entstehen;

„ auf SH_2O_4 und Cl; die salpetersaure Lösung soll durch $BaCl_2$ und $NAgO_3$ nicht zu sehr getrübt werden;

„ auf Metalle: H_2S darf die Lösung nicht verändern;

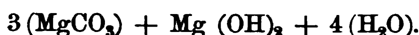
„ auf fremde Salze: Magnesia, mit Wasser gekocht, muss ein Filtrat liefern, welches beim Abdampfen nur geringe Spuren hinterlässt.

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen.

Magnesium carbonicum $MgCO_3$

Magnesiumcarbonat.

Gewinnung: Natürlich als Talkspath (krystallisirt), oder Magnesit (derb); mit $CaCO_3$ als Dolomit. Die fabrikmässige Darstellung geschieht durch Fällen von schwefelsaurer Magnesiumlösung mit kohlensaurem Natrium. Das officinelle Präparat ist ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung variirt, je nachdem die Lösungen mehr oder minder warm, oder mehr oder minder concentrirt angewendet werden, meist folgender Art:



$$3\,(MgCO_3) + Mg\,(OH)_2 + 4\,(H_2O).$$

Die schwere kohlensaure Magnesia der Englischen Pharmacopöe wird erhalten durch Fällen heisser Lösungen (10 $SMgO_4$ und 12 CNa_2O_3), Eintrocknen und Auswaschen des Restes. Krystallisirtes Magnesiumcarbonat wird erhalten durch Vermischen kalter concentrirter Lösungen, welche man in der Kälte zum Ausscheiden des Salzes stehen lässt.

Eigenschaften: Das officinelle Carbonat ist ein rein weisses, höchst lockeres, geruch- und geschmackloses Präparat, welches in Säuren unter Aufbrausen löslich, unlöslich in Wasser, löslich in kohlensaurem Wasser ist.

Prüfung: Wie Magnesium oxydatum.

Magnesium sulfuricum $MgSO_4$, 7 H_2O.

Magnesiumsulfat. Bittersalz. Englisch Salz.

Gewinnung: Bittersalz bildet den Hauptbestandtheil vieler Mineralwässer und wurde theilweise aus solchen gewonnen. Das Sulfat kommt auch in den Stassfurter Abraumsalzen vor als Kieserit (mit 1 Mol. H_2O), als Reichardtit (mit 7 Mol. H_2O); ausserdem mit anderen Salzen gemeinschaftlich als Kainit (neben $MgCl_2$ und Ka_2SO_4), Schönit (neben Ka_2SO_4), Astrakanit (neben Na_2SO_4) u.a.m. Das jetzt in den Handel kommende Salz ist fast ausschliesslich Nebenproduct der künstlichen Mineralwasserfabrikation, bei welcher zur Gewinnung der nöthigen Kohlensäure Magnesit mit Schwefelsäure zersetzt wird. Die Reinigung bezieht sich zunächst auf Entfernung von Eisenoxydul (wird durch Chlor in Oxyd verwandelt und durch Magnesia ausgefällt) und geschieht sodann durch wiederholtes Umkrystallisiren. Grosse Mengen werden auch durch Umkrystallisation des geglühten Kieserits erhalten.

Eigenschaften: Farblose, ziemlich luftbeständige Krystalle (Prismen), welche bitter, salzig, kühlend schmecken, in gleichen Theilen kaltem, in $^1/_6$ Theil kochendem Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit löslich sind.

Erkennung: Die wässrige Lösung wird, wie alle Magnesiumsalzlösungen durch phosphorsaures Ammon gefällt; ferner durch $BaCl_2$; vor der Löthrohrflamme, mit Cobaltsolution befeuchtet, erhitzt, wird es roth gefärbt (das gleichgestaltige $ZnSO_4$ wird grün).

Prüfung auf Metalle: die Lösung (1:50) soll durch H_2S nicht getrübt werden,
„ auf Fe: ebensowenig durch Galläpfeltinctur,
„ auf Cl: oder $NAgO_3$;
„ auf Alkalien: kleine Portionen des Salzes mit der 3fachen Menge $BaCO_3$ und Wasser gekocht, sollen ein Filtrat geben, was durch Curkumatinctur nicht geröthet wird.

Magnesium sulfuricum siccum.

Gewinnung: Das officinelle krystallisirte Magnesiumsulfat verliert beim Trocknen Krystallwasser, zerfällt zu weissem Pulver, welches im Uebrigen die Reinheit des krystallisirten Salzes besitzen und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss. Die Erhitzung soll so lange geschehen, bis ein Viertel vom ursprünglichen Gewicht verloren gegangen ist; es entspricht das etwa der Hälfte des Krystallwassers.

Magnesium hyposulfurosum MgS_2O_3, $6H_2O$.

Magnesiumhyposulfit.

Gewinnung: Unterschwefligsaures Natrium wird durch Chlorbaryum zersetzt; das entstandene Baryumhyposulfit wird durch schwefelsaure Magnesia zersetzt; die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation gebracht; die Krystalle werden in gut verschlossenen Gefässen an dunklen Orten aufbewahrt.

Magnesium phosphoricum $Mg_3(PO_4)_2$.

Magnesiumphosphat.

Gewinnung: Aus einer Lösung des Magnesiumcarbonats in Phosphorsäure krystallisirt das Phosphat mit 10 Atomen Krystallwasser; das beim Vermischen einer Bittersalzlösung mit neutralem Natriumphosphat ausgefällte zweibasische Magnesiumphosphat enthält 6 Atome Krystallwasser und bildet ein weisses, geruch- und geschmackloses, in Wasser und Weingeist unlösliches, in Säuren leicht lösliches Pulver.

Prüfung der sauren Lösung wie Magnesia usta.

Magnesium silicicum $MgSiO_4$.

Magnesiumsilikat. Talcum.

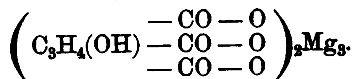
Gewinnung: Der natürlich vorkommende Talkstein bildet gemahlen ein fettig anfühlbares, weisses, krystallinisches Pulver (spec. Gew. 2,7), welches in der Glühhitze nicht veränderlich ist.

Prüfung auf Al_2O_3: man digerire Talk einen Tag lang im Wasserbade mit H_2SO_4 (spec. Gew. 1,84), verdünne, filtrire und übersättige mit NH_4HO — es darf kein Niederschlag entstehen.

„ auf Erdmetallsalze: auch Ammonkarbonat, Oxalat und Phosphat darf solche Lösungen nicht trüben.

Magnesium citricum $Mg_3(C_6H_5O_7)_2$, 14 H_2O.

Magnesiumcitrat.



Gewinnung: (10) Citronensäure, in (40) Wasser gelöst, wird mit (2,8) Magnesiumoxyd gesättigt und zur Krystallisation gebracht. Undeutliche Krystalle. welche schwer löslich in Wasser sind; Zusatz von Citronensäure erhöht die Löslichkeit.

Prüfung auf Weinsäure: es darf, mit der 10fachen Menge H_2SO_4 im Wasserbade erwärmt, nicht gebräunt werden.

Magnesium citricum effervescens.

Gewinnung: (25) Carbonat, (75) Citronensäure, mit Wasser zum Brei angerührt, werden bei gelinder Wärme (30°) getrocknet; diese Masse (14) wird mit (14) Natriumbicarbonat, (6) Citronensäure und (3) Zucker lege artis granulirt, und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Limonade purgative.

Gewinnung: (30) Citronensäure wird in (600) heissem Wasser gelöst, der heissen Lösung (25) kohlensaure Magnesia zugesetzt und schnell filtrirt; (7,5) Citronensäure wird in (60) weissem Syrup gelöst unter Zufügen von einem Tropfen Citronenöl. Der ersteren Lösung (300) wird von dem Syrup (30) zugesetzt, ferner noch (1) Citronensäure und (0,6) Natriumbicarbonat, sodann schnell verkorkt und verschnürt.

Magnesium boro-citricum.

Gewinnung: Man löse 10 Th. Citronensäure in 40 Th. heissem Wasser, setzt 2,8 Th. MgO und 3 Th. krystallisirte Borsäure hinzu, und bringe bei mässiger Temperatur zum Trocknen.

Magnesium citricum ferratum effervescens.

Granulated citrate of Jron with Magnesia.

Gewinnung: 14 Theile Natriumbicarbonat und 10 Theile krystallisirtes Magnesiumcarbonat einerseits, Weinsteinsäure, Citronensäure, von jedem 10 Theile, und 0,8 Theile Ferricum-

Ammoniumcitrat andererseits, zu feinem Pulver gemischt, werden im Dampfbade bis zum Zusammenbacken erhitzt, sodann durch ein Sieb gerieben, vom feinen Pulver befreit und in sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Magnesium tartaricum $MgC_4H_3O_6$, $4H_2O$.

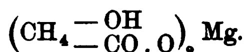
Magnesiumtartrat.

Gewinnung: Weinsäurelösung wird durch kohlensaures Magnesium gesättigt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften: Weisses, in Wasser ziemlich schwer lösliches krystallinisches Pulver.

Magnesium lacticum $Mg(C_3H_5O_3)_2$, $3H_2O$.

Magnesiumlactat.



$$\left(CH_4\begin{matrix}-OH\\-CO.O\end{matrix}\right)_2 Mg.$$

Gewinnung: Wässrige Milchsäurelösung (1 + 10) wird durch kohlensaures Magnesium gesättigt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften: Farblose, luftbeständige Prismen, oder krystallinische Krusten, welche unangenehm schmecken, in Weingeist unlöslich, in 26—30 Theilen kaltem, in 3,5 Theilen heissem Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit löslich sind, beim Erhitzen verkohlen und 15—16% MgO als Rückstand hinterlassen.

Prüfung auf $MgCO_3$ und Zucker etc.: das Salz muss in H_2SO_4 ohne Brausen und Bräunung löslich sein;
" auf Wein- und Citronensäure: die wässrige Lösung darf durch $Pb\bar{A}$ nicht getrübt,
" auf Metalle: auch durch H_2S nicht gefällt werden.

Aluminium,

zuerst rein dargestellt 1827 von Wöhler, fabrikmässig 1854 von St. Claire Deville.

$\overset{''''}{Al} = 27,5$ (Aequivalentgewicht 6,88).

Vorkommen: Aluminium in seinen Verbindungen ist der nächst Silicium am meisten verbreitete Körper unter den festen Elementen; es ist ein Bestandtheil der Feldspathgesteine (Orthoklas, Albit, Labrador) des Glimmers; diese und andere, zu Conglomeraten vereinigt, bilden den Granit, Porphyr, Sienit, das Urgestein; durch Verwittern derartiger Gesteine, Entmischung unter Einwirkung von Wärme, Ammoniak und kohlensäurehaltigem Wasser entsteht der Thon.

Gewinnung: Chloraluminium oder Fluornatriumaluminium (Kryolith) wird mit Natrium geglüht, oder glühend flüssiges Chloraluminium wird durch den electrischen Strom zersetzt.

Eigenschaften: Silberglänzendes, bläuliches, sehr dehnbares, nicht flüchtiges Metall, welches Wasser unter gewöhnlichen Umständen nicht zersetzt, wohl aber im fein vertheilten Zustande beim Kochen; es verbrennt, erhitzt (Draht oder Blättchen) unter starker Lichtentwicklung und wird von SH_2O_4 und NHO_3 schwer, von HCl und Aetzalkalien leicht gelöst. Spec. Gew. 2,6. — Wässrige Lösungen der Aluminsalze werden durch Aetzalkalien gefällt; der Niederschlag ist löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, nicht jedoch bei Anwesenheit von NH_4HCl. NH_4HO, $(NH_4)_2CO_3$ und NH_4HS fällen gallertartiges Hydroxyd $Al_2(OH)_6$.

Das Aluminium ist vierwerthig. Da jedoch nur Doppelatome in Verbindungen auftreten, welche mit je einer Verwandtschaftseinheit an einander selbst gebunden sind, diese verschluckt haben, so erscheint es sechs- beziehungsweise dreiwerthig.

Aluminiumoxyd Al_2O_3.

Thonerde.

Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften. Krystallisirt, rein im Korund (härtester Körper nächst dem Diamant, von Säuren unangreifbar); durch Metalloxyde gefärbt in vielen Edel- und Halbedelsteinen, so im Rubin, Saphir, Spinell; ferner im Smirgel; amorph zu erhalten durch Glühen von Ammoniakalaun als weisses Pulver, welches in Wasser unlöslich, geglüht auch in Säuren unlöslich ist, beim Schmelzen mit Alkalien aber wieder löslich wird. Thonerde und schwer schmelzbare Thonerdesalze, mit Cobaltnitratlösung betupft und vor dem Löthrohre geglüht, erzeugen eine blaue Schmelze.

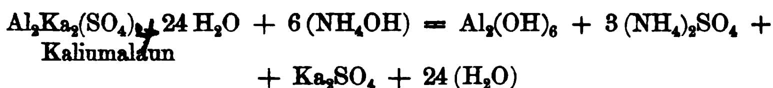
Aluminium hydricum $Al_2(OH)_6$.

Aluminiumhydroxyd. Argilla.

Vorkommen: Natürlich als Diaspor und Hydrargillit; basisch als Bauxit.

Gewinnung: Die Darstellung eines völlig reinen Thonerdehydrates ist ziemlich schwierig, da stets, gleichviel ob man mit Ammoniak oder mit kohlensauren Alkalien fällt, basisches Salz mit ausgefällt wird. Die alte Phormacopöe schrieb vor, eine Lösung von Alaun in Wasser (10 + 80) durch Sodalösung (9 + 10) zu fällen, und den Niederschlag so lange auszuwaschen, als die abtropfende Flüssigkeit durch $Ba(NO_3)_2$ noch getrübt wird, ihn alsdann zwischen

Fliesspapier zu pressen und zu trocknen. — Ein reineres Präparat wird durch Fällen mit Ammon erhalten.



$$Al_2Ka_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O + 6\,(NH_4OH) = Al_2(OH)_6 + 3\,(NH_4)_2SO_4 + Ka_2SO_4 + 24\,(H_2O)$$

Kaliumalaun

Obwohl die Gleichung glatt erscheint, ist in Wirklichkeit der so gewonnene Niederschlag stets mit basisch schwefelsaurer Thonerde verunreinigt, die durch blosses Auswaschen schwer zu entfernen ist; er enthält ausserdem kleine Mengen von Kaliumsulfat. Durch Anwendung sehr verdünnter, kochend heisser Lösungen, mit überschüssigem Alkali ist ein fast reines Präparat zu erhalten. Für die Grossindusrie (Färberei, Papier- und Papiermassefabrikation, zum Klären für Zuckerfabriken etc.) wird die Thonerde aus Kryolith und aus Bauxit gewonnen. Ersteres wird durch Glühen mit $CaCO_3$ (vide Soda), letzteres durch Glühen mit Na_2SO_4 und Kohle in Natriumaluminat $Al_2(NaO)_6$ verwandelt, dessen Lösung durch eingeleitete CO_2 in Na_2CO_3, welcher gelöst bleibt, und in $Al_2(HO)_6$, welches ausfällt, zersetzt wird.

Eigenschaften: Weisses, leichtes, an der Zunge klebendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in Säuren und Aetzalkalien ist; alkalische Lösungen werden durch NH_4Cl gefällt (ein sehr reines Hydroxyd fällt aus). — Die Thonerde vermag sich ebensowohl mit Säuren, (Thonerdesalze), als wie mit starken Basen zu Salzen zu verbinden (Aluminate); sie verhält sich in letzterem Falle wie eine schwache Säure.

Prüfung auf Metalle: die alkalische Lösung darf durch NH_4HS nicht gefällt werden;

„ auf SH_2O_4: mit HCl angesäuert, darf sie durch $BaCl_2$ nur sehr wenig getrübt werden.

Aluminiumchlorid Al_2Cl_6.

Chloraluminium.



$$3\,Cl \equiv Al - Al \equiv Cl_3$$

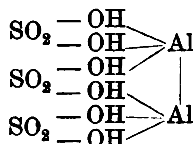
Gewinnung: Entweder durch Lösen frisch gefällten Thonerdehydrates in Salzsäure, oder durch Zersetzung einer Aluminiumsulfatlösung mit Chlorbaryum. 105 Thonerdesulfat werden in 150 Wasser gelöst; die Lösung wird gefällt durch 100 $BaCl_2$, in möglichst wenig Wasser gelöst; etwaiger Ueberschuss von letzteren wird durch Sulfatlösung vorsichtig ausgefällt; das Filtrat wird zu 402 verdünnt, und enthält so 10% Al_2O_6 (Hager). Das rohe Choralum, welches als Desinfectionsmittel in den Handel gebracht wird, wird erhalten durch mehrtägige Maceration von weissem Thon mit Salzsäure, und Vermischen des Breies mit soviel Thonpulver,

dass das Gemisch eine krumliche Masse bildet. — Wasserfrei durch Verbrennen von Aluminium im Chlorstrom.

Eigenschaften: Das reine Chloraluminium stellt entweder eine krystallinische Masse dar, welche sehr hygroskopisch, flüchtig und leicht zersetzbar ist, oder gelöst, eine wasserklare Flüssigkeit, aus welcher beim Verdampfen im luftleeren Raume Prismen mit 12 Atom Krystallwasser auskrystallisiren.

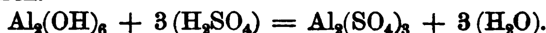
Aluminium sulfuricum $Al_2(SO_4)_3$, 18 H_2O.

Aluminiumsulfat.



Vorkommen: Haarkies (rein); Aluminit (saures Salz).

Gewinnung: Wan löst frisch gefälltes Thonerdehydrat (aus Bauxit oder Kryolith) in verdünnter Schwefelsäure und lässt krystallisiren.



$$Al_2(OH)_6 + 3\,(H_2SO_4) = Al_2(SO_4)_3 + 3\,(H_2O).$$

Eigenschaften: Weisse durchscheinende Krystalle, welche in 2 Th. kaltem Wasser, nicht in Alkohol löslich; man hält meist nur die Lösung vorräthig zur Receptur. Das für die Technik (Färberei, Papierfabrikation) hergestellte rohe Sulfat (concentrirter Alaun) wird aus eisenfreiem (calcinirtem) Thon durch Digestion mit H_2SO_4 und Eindampfen der von der abgeschiedenen Kieselsäure abgelassenen Lauge bis zur Erstarrung gewonnen.

Das schwefelsaure Salz zeichnet sich aus, mit schwefelsauren Alkalien Doppelsalze, die sogenannten wirklichen oder ächten Alaune, zu bilden. Im weiteren Sinne werden Alaune alle diejenigen Verbindungen genannt, welche mit dem eigentlichen Alaune gleiche Form und stöchiometrische Constitution haben.

Aechte Alaune:



$Al_2(SO_4)_3 + Ka_2SO_4, 24\,H_2O$, Kalium- $\quad$ $Al_2(SO_4)_3 + Ka_2SO_4 + 24\,H_2O$ Natriumalaun.

Unächte Alaune:

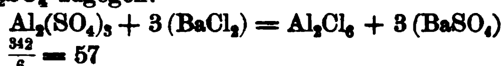


$Fe_2(SO_4)_3 + Ka_2SO_4, 24\,H_2O$, Eisen- $\quad$ $Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4, 24\,H_2O$. Chromalaun.

Sämmtliche Verbindungen sind isomorph; ein Krystall eines Alaunes, in die Lösung eines anderen gelegt, wächst darin weiter.

Prüfung auf Gehalt: 1 g in 10 cc. H_2O muss eine farblose Lösung geben, welche nach Zusatz von 1,2 g $BaCl_2$ und einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung 8,3 — 8,4 cc. Normalalkali zur dauern-

den Röthung gebraucht; wird mehr verbraucht, ist freie H_2SO_4 zugegen:



$$Al_2(SO_4)_3 + 3\,(BaCl_2) = Al_2Cl_6 + 3\,(BaSO_4)$$
$$\frac{342}{6} = 57$$



$$Al_2Cl_6 + 6\,(KaOH) = Al_2O_3 + 6\,(KaCl) + 3\,(H_2O)$$

$$0{,}057 \,.\, 8{,}7 = 0{,}4959 = 49{,}6\% \; Al_2\,(SO_4)_3;$$

Prüfung auf Fe: 1 g in 10 cc. H_2O gelöst, darf durch 1 Tropfen Tanninlösung entweder gar nicht, oder nur bräunlich gefärbt werden.

Alumen $Al_2Ka_2(SO_4)_4$, 24 H_2O.

Kalium-Aluminiumsulfat. Alaun.

Gewinnung: Alaunschiefer, welcher hauptsächlich Thon, Bitumen und Schwefeleisen enthält, wird geröstet, mit Wasser befeuchtet und so längere Zeit dem Einfluss der Luft ausgesetzt; es geht hierbei FeS über in $SFeO_4$; ausserdem wird SH_2O_4 gebildet, die auf den Thon einwirkt, Aluminiumsulfat bildet. Beim Auslaugen resp. Eindampfen krystallisirt zuerst Eisenvitriol aus, fällt theils als saures Salz zu Boden, und wird mit Krücken entfernt. Der klaren Mutterlauge wird nun SKa_2O_4 zugesetzt und unter Umrühren weiter eingedampft. Der sich ausscheidende Krystallbrei wird in Wasser gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Behufs Entfernung des Eisens aus dem Alaun setzt man der Lösung Pottasche zu bis zur beginnenden Fällung von Thonerdehydrat, und lässt die überstehende Flüssigkeit von dem Eisenniederschlage ab.

Römischer (cubischer) Alaun wird durch Glühen des Alunit gewonnen (Italien, Gegend von Tolfa). Dieser enthält die Bestandtheile des Alauns neben Kiesel, Eisen und Mangan, er zersetzt sich beim Glühen in Thonerdehydrat und Alaun, die durch Auslaugen von einander getrennt werden.

Eigenschaften: Alaun krystallisirt einer heissen Lösung in Octaedern aus; eisenfrei krystallisirt er in Würfeln; auch der römische Alaun krystallisirt in Würfeln und ist vorzugsweise rein. Die Pharmacopöe verlangt Octaeder, welche mehr oder weniger durchsichtig, farblos, hart sind, an der Luft verwittern, in 7 Th. kalten und $^1/_2$ Th. heissen Wassers löslich, in Weingeist unlöslich sind. Beim Erhitzen bläht sich der Alaun auf, verliert Krystallwasser und wird bei fortgesetztem Glühen zersetzt; es entweicht die Schwefelsäure, welche ihrerseits als SO_3, SO_2 und O austritt.

Der entwässerte Alaun ist officinell als

Alumen ustum.

Für die Bereitung giebt die Pharmacopöe folgende Vorschrift. 100 Th. Alaunpulver werden bei 50° getrocknet, bis sie 30 Th.

vom Gewicht verloren haben, dann im Sandbade bei 150 — 160° erhitzt, bis noch 55 Th. übrig sind. Der gebrannte Alaun muss in 25 Th. Wasser bei 15° langsam aber völlig klar löslich sein.

Prüfung des Alaun auf Pb und Cu: die wässrige, sauer reagirende Lösung darf durch H_2S nicht schwarz gefällt werden;

„ auf Fe: eine verdünnte Lösung darf durch gelbes Blutlaugensalz nicht sofort gebläut, von KaSCy nicht sofort geröthet werden;

„ auf NH_4: beim Erhitzen mit NaHO darf NH_3 nicht entwickelt werden;

„ auf Mg und Zn: der auf Zusatz von NaHO in einer Alaunlösung entstehende Niederschlag muss im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sein; die Lösung darf durch NH_4HS nicht wesentlich verändert werden.

Die Alaune spielen in der Farbentechnik eine grosse Rolle, da die Thonerde die Eigenschaft besitzt, mit Farbstoffen unlösliche Verbindungen einzugehen. Kocht man Farbehölzer, z. B. Fernambuk mit Alaunlösung, so wird zunächst eine minder schön gefärbte Flüssigkeit erhalten; beim Zusatz von Soda oder Pottasche fällt jedoch ein prachtvoll gefärbter, voluminöser Niederschlag, welcher in diesem Falle den Wiener Lack darstellt. Auf ähnliche Weise werden Krapplack, Gelblack, Karmin uud viele andere Lacke erhalten. Der Lack ist ein gefärbtes Thonerdehydrat, während die Schwefelsäure des Alauns von dem zur Fällung verwendeten Alkalicarbonat gebunden wird. — Beim Färben werden die Zeuge in Alaunlösung getränkt, welcher etwas Soda und Bleizucker zugesetzt wird, und die so vorzugsweise essigsaure Thonerde enthält, welche sich auf der Pflanzenfaser festsetzt; wird nun der so präparirte Stoff in eine Farbelösung, z. B. Abkochung von Krapp, Alaunholz etc. eingetaucht resp. mit diesen gekocht, so wird das färbende Princip als unlösliche Substanz von der, auf der Faser befindlichen Thonerde fixirt und das Zeug dauernd ächt gefärbt. Die Vorbereitung der Stoffe nennt man in der Kunstsprache der Färber Beizen, die Beize selbst Mordant.

Aluminiumsilicat $Al_4Si_3O_{12}$.

Fast chemisch reine kieselsaure Thonerde ist der Kaolin (Porzellanerde). Der Thon ist, wie bereits im Eingange dieses Abschnittes erwähnt, ein Verwitterungsproduct des Urgesteins, aus welchem kieselsaures Alkali gelöst und fortgeführt wurde, während kieselsaure Thonerde zurückblieb und durch Wasser zu neuen Lagen angeschwemmt wurde. Reiner Thon (Pfeifenthon) ist plastisch (fett), muss aber Wasser gebunden haben; er ist unter dem Namen Bolus alba bekannt; er darf weder Sand, noch Kreide enthalten. Viel fremde Stoffe, Sand, Eisen, Kalk machen ihn mager

(er verliert die Plasticität); mit Kalk heisst er Mergel, mit vielem Sand Lehm. Walkererde ist eine Thonerde, die vermöge ihrer Capillarität Fett aus Wolle aufnimmt; eisenhaltige Thonerden heissen Ocker; auch Umbra und Terra de Sienna sind eisen- und manganhaltige Thonerden; der Smirgel, die schwarze Kreide, der rothe Bolus gehören ebenfalls hierher; ferner der Thonschiefer und der Schieferthon. Porzellan, Steingut, Chausséestaub, Fayence, (Wedgewood) Majolika, Töpferzeug und Ziegel sind Silicate, welche sich durch Feinheit des Thones, und durch Art der Beimengungen unterscheiden; poröse Thonwaaren werden häufig mit Glasur überzogen. Cemente sind Steinarten, welche entweder für sich, oder gewöhnlichem Kalkbrei zugemischt, unter Wasser erhärten. Natürliche Cemente sind: Puzzolane, Tuffstein (Trass); künstlich: Portland-Cement. Die Cemente werden im Allgemeinen durch Vermischung von Thonschlamm mit Kreide oder frisch gebranntem und gelöschtem Kalk, Formen und Brennen, hergestellt. Eine ergiebige Verwendung für die Cementbereitung bietet der Mergel, welcher im Wesentlichen alle zur Cementfabrikation gehörigen Elemente besitzt. Nebensächliche, aber nothwendige Bestandtheile der Cemente sind Talkerde, Eisenoxyd, Kali und Natron.

Ultramarin wird erhalten durch Glühen von Thon, Na_2SO_4 und Kohle.

Aluminium aceticum $Al_2(C_2H_3O_2)_6$.

Aluminiumacetat

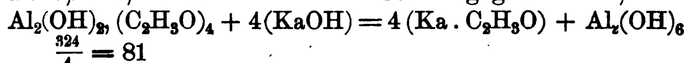
$(CH_3 - CO - O)_6Al_2$.

Gewinnung: Weisses Pulver, welches durch Lösen von frisch gefälltem, trockenem Thonerdehydrat (2) in verdünnter Essigsäure (21) und Eindampfen bei gelinder Temperatur erhalten wird.

Liquor Aluminii acetici.

Bereitung: 300 Th. Aluminiumsulfat werden in 300 Th. Wasser gelöst, 360 Th. verdünnte Essigsäure werden zugesetzt und unter Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur 130 Th. $CaCO_3$ (mit 200 Th. Wasser angerieben) eingetragen. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit abgepresst, ohne den Rückstand auszuwaschen, und filtrirt. Das Filtrat soll ein spec. Gew. von 1,044—1,046 haben.

Prüfung auf freie Essigsäure: 10 g mit 20 cc. Wasser und einigen Tropfen Phenolphtalëin vermischt, dürfen nicht weniger, als 9,2—9,8 cc Normalalkali zur Röthung gebrauchen;



$Al_2(OH)_2, (C_2H_3O)_4 + 4(KaOH) = 4(Ka . C_2H_3O) + Al_2(OH)_6$

$\frac{324}{4} = 81$

$0{,}081 . 9{,}8 = 0{,}7938 = 7{,}9\%$

10 g mit NH_4HO gefällt, müssen 0,25 — 0,30 g Thonerde liefern (= 7,5 — 8% bas. Aluminiumacetat).

Chrom,

entdeckt 1797 von Vauquelin.

$\overset{\prime\prime\prime\prime}{Cr} = 52{,}2$ (Aequivalentgewicht 13,05).

Vorkommen: Im Chromeisenstein, Chromocker, im Rothbleierz; als grünfärbender Bestandtheil im Serpentin, Olivin, Smaragd u. a. m.

Gewinnung: Durch Reduction des Chromoxydes mittelst Kohle oder durch Zersetzen des Chromchlorids mit Natrium (oder mit Chlornatrium und Zink und Entfernen des NaCl und $ZnCl_2$ durch HNO_3) oder durch galvanische Zersetzung des Chromchlorids.

Eigenschaften: Graues Pulver, leicht oxydirbar, verbrennt, an der Luft erhitzt, unter Funkensprühen, oder eisenähnliche Schuppen, spröde, unlöslich in NHO_3, löslich in HCl. Spec. Gew. 6,8. — Chromverbindungen mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech erhitzt, geben eine gelbe Schmelze, deren wässerige Lösung nach geschehener Neutralisation mit Bleisalzen einen gelben Niederschlag, mit Silber- und Quecksilberlösungen rothe Niederschläge entstehen lässt.

Das Chrom ist vierwerthig. Es bildet zwei Reihen von Salzen, in welchen Doppelatome angenommen werden. Diese sind jedoch so mit einander verbunden, dass in den sogenannten Chromosum- (Oxydul-) Verbindungen je zwei Verwandtschafts-Einheiten, in den Chromicum- (Oxyd-) Verbindungen je eine Verwandtschafts-Einheit verschluckt sind, so dass das Chrom in jenen scheinbar vier-, beziehungsweise zweiwerthig, in diesen sechs-, beziehungsweise dreiwerthig wirkt. Dieselbe Erscheinung zeigt das Eisen und das Mangan.

Chromosumoxyd CrO. Chromosumhydroxyd $Cr(OH)_2$.

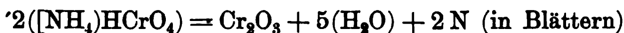
Chromoxydul. Chromhydroxydul.

Ersteres ist nicht bekannt; letzteres wird aus Chromchlorürlösung durch Aetzalkali gefällt.

Chromicumoxyd Cr_2O_3.

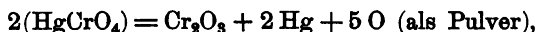
Chromoxyd.

Gewinnung: Das Chromoxyd ist zu erhalten durch Erhitzen des dichromsauren Ammonium:



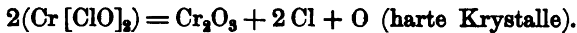
$$2([NH_4]HCrO_4) = Cr_2O_3 + 5(H_2O) + 2\,N \text{ (in Blättern)}$$

oder durch Erhitzen des chromsauren Quecksilberoxyds:



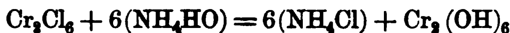
$$2(HgCrO_4) = Cr_2O_3 + 2\,Hg + 5\,O \text{ (als Pulver)},$$

oder durch Zersetzung von Chlorchromsäuredämpfen in glühenden Glasröhren:



$$2(Cr[ClO]_2) = Cr_2O_3 + 2\,Cl + O \text{ (harte Krystalle).}$$

Eigenschaften: Das Chromoxyd ist durch Wasserstoff nicht zu reduciren, durch Hitze nicht zu zersetzen, wohl aber durch Glühen mit Kohle. Säuren lösen es schwer; leicht wird das Hydrat gelöst, welches durch Fällen von Oxydsalzlösungen durch Ammoniak erhalten wird.



$$Cr_2Cl_6 + 6(NH_4HO) = 6(NH_4Cl) + Cr_2(OH)_6$$

Basische Oxyde sind Guignet's Grün (Malerfarbe) und Chromgrün (grüner Zinnober). Eine Menge Malerfarben wird aus den Chromsäuresalzen überhaupt hergestellt.

Acidum chromicum CrO_3.

Chromtrioxyd. Chromsäureanhydrid.

Gewinnung: Man erhält das Chromsäureanhydrid durch Zersetzung einer gesättigten Lösung des Kaliumbichromats durch das gleiche Volum conc. Schwefelsäure, Sammeln, Umkrystallisiren und Trocknen der Krystalle (am besten unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure):



$$KaCr_2O_7 + 2(H_2SO_4) = 2(KaHSO_4) + H_2O + 2(CrO_3)$$

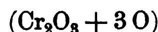
oder durch Zersetzung des Bleichromats mit Schwefelsäure:



$$PbCrO_4 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O + CrO_3$$

man giesst vom Bleisulfat ab, engt die Flüssigkeit ein, filtrirt durch Glas, lässt krystallisiren und trocknet auf Ziegeln; oder (nach Duvillier) durch Zersetzung des Baryumchromats durch Salpetersäure; Baryumnitrat krystallisirt beim Abdampfen zuerst aus; die Mutterlauge wird zur Entfernung sämmtlicher NHO_3 zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und mit SH_2O_4 ausgefällt; das Filtrat wird zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften: Säulen- oder nadelförmige, purpurrothe Krystalle, welche sehr hygroscopisch und leicht löslich in Wasser und Weingeist sind. Das Chromsäureanhydrid wirkt höchst ätzend, giftig und ist eins der kräftigsten Oxydationsmittel. Es wird mit der Zeit zu Cr_2O_3 reducirt. Beim Erhitzen auf 250° zerfällt es in grünes Oxyd und Sauerstoff



$$(Cr_2O_3 + 3\,O)$$

Starke HCl löst es zu grünem Chromchlorid. H_2S fällt aus wässeriger Lösung graugrünes Hydrat.

Prüfung auf SH_2O_4: mit HCl und Weingeist so lange gekocht, bis die Säure in Chromchlorid übergangen, darf die Lösung durch $BaCl_2$ nur wenig getrübt werden.

Aufbewahrung: Vorsichtig, in Glasstöpselflaschen.

Chromsäure H_2CrO_4.

Eine zweibasische Säure, welche nur in ihren Salzen bekannt ist, ebenso wie die

Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$,

welche als ein anhydrische Säure zu betrachten ist.

Constitution: $2(H_2CrO_4) - H_2O = H_2Cr_2O_7$ (vide: Kalium chromicum und Kalium bichromicum.)

Chromchlorür $CrCl_2$. Chromchlorid Cr_2Cl_6.

Chromoxychlorid $Cr(OCl)_2$.

Das Oxychlorid wird durch Erhitzen von $Ka_2Cr_2O_7$, NaCl und SH_2O_4 erhalten und ist ein sehr heftiges Oxydationsmittel für viele Körper.

Eisen.

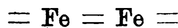
$\overset{''''}{Fe} = 56$ (Aequivalentgewicht 14).

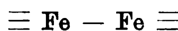
Vorkommen: Gediegen als Meteoreisen. Diejenigen Erze, welche fast ausschliesslich zur hüttenmännischen Verwerthung gelangen, sind folgende: Magneteisenstein, Eisenglanz, Rotheisenstein, Spatheisenstein, Brauneisenstein, Thoneisenstein, Raseneisenstein (Sumpferz). Die Mehrzahl dieser Mineralien sind Sauerstoffverbindungen des Eisens; das Sumpferz enthält phosphorsaures Eisen.

Gewinnung: Die gepochten Erze werden mit abwechselnden Schichten von Coaks in die Hochöfen geschüttet unter späterem Nachschütten des Zuschlages ($CCaO_3$ oder $CaFl_2$). Das im heissesten Theil des Ofens durch den Verbrennungsprocess erzeugte Kohlensäureanhydrid, wird beim Durchstreichen durch die ganze Schüttung zu Kohlenoxyd reducirt und dieses wirkt wiederum reducirend auf das glühende Erz, während der Zuschlag die Silicate aufnimmt und mit ihnen die Schlacke bildet, unter der das Eisen abgestochen wird (Roheisen, enthält 5 % C, S, P, Mn, Si). Sehr rasch erkaltet, krystallisirt das Eisen (Spiegeleisen) mit chemisch gebundenem Kohlenstoff; langsam erkaltet, wird graues

Roheisen mit mechanisch gebundenem Kohlenstoff erhalten; letzteres ist nicht so spröde, als ersteres. Phosphorgehalt macht das Eisen kaltbrüchig, Kupfer und Schwefelgehalt macht es rothbrüchig (brüchig in der Rothglühhitze), Kiesel- und Kalkgehalt macht es faulbrüchig. (Schmiede- und Stab-)Eisen wird aus dem Roh-(Guss-)Eisen durch Entziehung von Kohlenstoff gewonnen. Es kann das geschehen durch den Frischprocess (Einblasen von Luft zum geschmolzenen Eisen) wodurch Kohlenstoff, S und P oxydirt werden und entweichen; SiO_2 geht in die Schlacke, und wird nach dem Erkalten des Eisen durch Zainen (Zusammenhauen des Metalls durch schwere Hämmer) ausgepresst; oder durch den Puddlingsprocess (Roheisen wird in Flammöfen mit Hammerschlag oder eisenhaltigen Schlacken geschmolzen und durch Puddeln in enge Berührung mit einander und mit der Luft gebracht; es verbrennt Kohlenstoff auf Kosten des Oxyduls zu CO und entweicht in Blasen aus der Masse, während mineralische Verunreinigungen in die Schlacke gehen). Stahl enthält 1—2% C, steht also in der Mitte zwischen Roh- und Stabeisen. Letzteres wird in Kohlenpulver gepackt, mehrere Tage erhitzt, sodann zusammengeschlagen (Caementstahl) oder geschmolzen (Gussstahl); bei schnellem Erkalten wird er sehr hart und erhält einen feinkörnigen Bruch, welcher als Zeichen besonderer Güte angesehen wird. Bessemer-Stahl wird dadurch erzeugt, dass durch Einblasen von Luft zu dem in der Bessemer-Birne befindlichen Roheisen dessen Kohle und Kiesel vollständig oxydirt, das Eisen in Schmiedeeisen umgewandelt wird; diesem werden berechnete Mengen Spiegeleisen von bekanntem Kohlenstoffgehalt zugesetzt. Stahl passirt beim Erhitzen eine Reihe von Farben und verliert schliesslich seine Elasticität, wird aber wieder hart beim Eintauchen in kaltes Wasser. Auf polirtem Stahl lassen sich mittelst Salpetersäure Zeichnungen herstellen (Damask); das Bruniren des Stahles geschieht mit Antimonchlorid.

Eigenschaften: Weiches, silberweisses Metall, mit körnig-krystallinischem Bruch, welches vor dem Schmelzen schweissbar ist, in der Weissglühhitze unter Funkensprühen verbrennt, an feuchter Luft rostet, in verdünnten Säuren unter Wasserzersetzung löslich ist und vom Magneten angezogen wird. Spec. Gew. 7,84. — Obwohl das Eisen vierwerthig ist, erscheint es in seinen Verbindungen doch bisweilen sechswerthig, so dass hier, wie bei dem Aluminium, eine Bindung der eigenen Affinitäten angenommen werden muss.





In den Ferro-(Eisenoxydul-)verbindungen erscheint das Eisen vierwerthig, in den Ferri-(Oxyd-)verbindungen sechswerthig. Oft-

mals werden halbirte Formeln benutzt, so dass es hier drei-, dort zweiwerthig erscheint.

Wässerige Lösungen der Oxydulverbindungen werden durch Aetz- und kohlensaure Alkalien gefällt (weisses, bald grün, dann roth werdendes Hydroxyd $Fe_2[OH]_4$). Kaliumeisencyanid bewirkt einen blauen, in HCl unlöslichen, in Natron- und Kalilauge löslichen Niederschlag. H_2S fällt aus sauren Lösungen Nichts, wohl aber NH_4HS (Fe_2S_2).

Aus Oxydsalzlösungen fällen kohlensaure und Aetzalkalien braunrothes Hydroxyd $Fe_2(OH)_6$. Kaliumeisencyanüd fällt in HCl unlösliches, in Natron- und Kalilauge lösliches Berlinerblau; das Cyanid giebt keinen blauen Niederschlag. Rhodankalium bewirkt eine tiefrothe Färbung; ebenso essigsaures Natrium; aus letzterer Lösung scheidet sich beim Kochen das Eisen als braunes basisch essigsaures Salz ab. H_2S führt Oxydsalze in Oxydulverbindungen über unter Abscheidung von Schwefel; NH_4HS fällt schwarzes Fe_2S_2.

Ferrum pulveratum.

Die Pharmacopöe verlangt ein aschgraues Pulver, welches durch Zerstampfen von weichem Eisen erhalten wird (Tyrol, Pusterthal).

Prüfung auf Reinheit: 0,1 g soll nach seiner bei Abschluss der Luft erfolgten Lösung in 15 g verdünnter H_2SO_4 nicht weniger als 55,5 cc. Chamäleonlösung zur Oxydation gebrauchen. (Die Chamäleonlösung ist vorher mit Hülfe von Oxalsäure und Eisenvitriol so zu stellen, dass 56 cc. von ihr zur Ueberführung des aus 0,1 g erhaltenen Oxydul- in Oxydsalz genau erforderlich sind.

$$157\,(KaMnO_4) = 280\ Fe$$
$$157 : 280 = 0{,}0555 : (x = 0{,}099) = 99\%.$$

Das Lösen des Eisens hat in einem verschlossenen Kolben zu geschehen, durch dessen Inhalt CO_2 geleitet wird.

„ auf Fe_2S_2: beim Uebergiessen mit HCl darf sich H_2S nur so viel entwickeln, dass Bleipapier kaum verändert (geschwärzt) wird;

„ auf fremde Metalle: eine, durch HCl, unter Zusatz von NHO_3 bewirkte Lösung, welcher das Eisenoxyd mit NH_4HO ausgefällt ist, darf im Filtrat durch NH_4HS nicht gefällt werden;

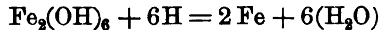
„ auf As und Sb: der mit dem Eisen und einer reinen Säure entwickelte H darf $NAgO_3$lösung nicht fällen;

„ auf Cu: eine schwefelsaure Lösung, mit NH_4HO übersättigt, darf kein blaugefärbtes Filtrat gewähren;

Prüfung auf Graphit: beim Lösen in verdünnter SH_2O_4 darf kein erheblicher Rückstand bleiben.

Ferrum reductum.

Gewinnung: Fer Quévenne. Frischbereitetes Eisenoxydhydrat, welches im Glühen erhalten wird, wird durch reines, trockenes, darüber hinweggeleitetes Wasserstoffgas reducirt:



$$Fe_2(OH)_6 + 6H = 2Fe + 6(H_2O)$$

Eigenschaften: Dunkelgraues, bis schwarzes, glanzloses Pulver, welches, an der Luft erhitzt, in Eisenoxyduloxyd verwandelt wird; es enthält mehr oder weniger Eisenoxyduloxyd, da reines reducirtes Eisen bei Zutritt der Luft sofort verbrennt (Pyrophor).

Prüfung auf Eisengehalt: 0,3 g werden mit 50 g Quecksilberchloridlösung unter Ausschluss der Luft (in einer Kohlensäureatmosphäre) während einer Stunde im Wasserbade digerirt, nach dem Erkalten mit Wasser zu 100 cc aufgefüllt, gemischt und zum Absetzen bei Seite gestellt. 25 cc der klaren Lösung dürfen nicht weniger, als 38 cc officinelle Chamäleonlösung zur Oxydation gebrauchen.

$$157 : 280 = 0{,}152 : (x = 0{,}272)$$
$$0{,}3 : 0{,}272 = 100 : (x = 90\%)$$

Die Anwendung der Quecksilberchloridlösung an Stelle einer Säure ist nothwendig, damit nicht Eisenoxyd und Oxyduloxyd, deren Anwesenheit bis zu 10% erlaubt sind, mit in Lösung gehen. Erstere löst Eisen zu Eisenchlorür unter Ausscheidung von Quecksilberchlorür und metallischem Quecksilber;

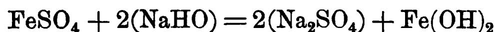
" auf As: 2 g dürfen, während sie in 30 g einer Mischung von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser gelöst werden, kein Gas entwickeln, welches mit Silberlösung (1 : 2) befeuchtetes Papier sofort gelb oder braun färbt;

" auf allgemeine Verunreinigungen: ein bei der oben erwähnten Lösung verbleibender Rückstand darf 0,02 g (1% nicht überschreiten.

Aufbewahrung: In kleinen, gut verschlossenen Gläsern.

Eisenoxydul FeO (halbirte Formel).

Das Eisenoxydul ist seiner grossen Neigung wegen, sich höher zu oxydiren, schwer isolirbar und nicht beständig; das Hydrat, $Fe(OH)_2$ (halbe Formel) wird aus einer Oxydulsalzlösung weiss gefällt, wird jedoch in Folge höherer Oxydation bald blauschwarz, später roth:



$$FeSO_4 + 2(NaHO) = 2(Na_2SO_4) + Fe(OH)_2$$

Eisenoxyd Fe_2O_3.

Natürlich als Eisenglanz (hexagonal krystallisirt), Rotheisenstein (Lapis haematitis, mit strahligem Bruche), Eisenglimmer (Blättchen); Rückstand bei der Bereitung der Nordhäuser Schwefelsäure (Caput mortuum); künstlich durch Glühen des Hydroxydes. Rothbraunes, in Säuren schwer lösliches Pulver, welches dieserhalb in der Medizin keine Anwendung mehr findet.

Ferrum oxydatum hydratum $Fe_2(OH)_6$.

Ferrum hydricum. Eisenhydroxyd. Eisenoxydhydrat.

Gewinnung: Schwefelsaure Eisenoxydlösung (1 : 5) wird durch Ammoniakliquor (mit Wasser verdünnt 1 : 3) im Ueberschuss gefällt: der Niederschlag wird ausgewaschen, abgepresst und getrocknet.



$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\,(NH_4HO) = 3(NH_4)_2SO_4 + Fe_2(OH)_6.$$

Eigenschaften: Feines rothbraunes Pulver, welches in H_2O und KaHO unlöslich, in HCl zu einer safrangelben Flüssigkeit löslich ist.

Prüfung auf SH_2O_4: die mit 20 Theilen H_2O verdünnte salzsaure Lösung darf durch $BaCl_2$ nur wenig getrübt werden;
„ auf Cu: die mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon ausgefällte Lösung darf weder ein blaues Filtrat geben;
„ auf Zn: noch durch H_2S weiss gefällt werden.

An Stelle des Ferrum dialysatum setzt die neuere Pharmakopöe den

Antidotum Arsenici.

Das Gegenmittel bei Arsenvergiftungen soll bei etwaigem Gebrauche frisch bereitet werden. Man schüttelt zu diesem Zwecke verdünnte, officinelle schwefelsaure Eisenoxydlösung (100 + 250) mit frisch gelöschter Magnesia (15 + 250) bis die Masse in einen gleichförmigen Brei verwandelt ist, welcher alsdann in der Hauptsache Eisenhydroxyd und Bittersalz enthält.

Beide verwandeln Arsen, in welcher giftigen Form es auch geboten sein mag, in unlösliche, arsenigsaure Salze. Beim längeren Aufbewahren des Antidotes geht das Hydroxyd in eine wasserärmere, krystallinische Form über, wird unlöslicher in Säuren und verliert an Wirksamkeit.

Ferrum oxydatum dialysatum.

Gewinnung: Nach Grossinger. Frisch gefälltes Eisenhydroxyd wird, noch feucht, in so viel Eisenoxydsalz (Chlorid-)lösung geschüttet, als zur Fällung des Hydroxyds verwendet worden war,

und gelöst. Die Lösung wird in einen Dialysator gethan, welcher in Wasser hängt. Das Chlorid durchdringt die Membran, und lässt Eisenoxydlösung zurück. Das den Dialysator umgebende Wasser ist täglich durch frisches zu ersetzen, so lange noch Chlor in demselben nachgewiesen werden kann. Die im Dialysator verbleibende Eisenoxydlösung wird entweder (durch Eindampfen unter 70^0 event. Verdünnen) bis auf das spec. Gew. 1,045 (5% Fe_2O_3) gebracht, oder im Vacuum bis zur Syrupconsistenz verdunstet und auf Glasplatten getrocknet. (Lamellen.)

Eigenschaften: Rothbraune Lamellen, oder eine dunkelrothe Lösung, welche mit Wasser und Weingeist klar mischbar ist, nach entsprechender Verdünnung mit Wasser durch $NAgO_3$ nicht weiss, durch Rhodankalium nicht roth gefällt wird, beim Erwärmen mit Aetzalkalien Hydroxyd abscheidet, und ebenfalls durch freie Säuren gefällt wird.

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen, möglichst vom Licht entfernt.

Liquor Ferri oxychlorati.

Die Vorschrift zu diesem Präparate lautet jetzt folgendermassen: 35 Th. Liq. ferri sesquichlor. werden mit 100 Th. Wasser verdünnt und das Gemisch in eine aus 35 Th. Liq. ammonii caust. und 320 Th. Wasser bestehende Flüssigkeit unter Umrühren gegossen. Der Niederschlag wird auf einem leinenen Tuche gesammelt, vollständig ausgewaschen, vorsichtig abgepresst, mit 3 Th. Acidum hydrochloricum versetzt, nach dreitägigem Stehen gelinde erwärmt und die Lösung bis zum spec. Gewicht von 1,050 verdünnt.

Eigenschaften: Sie enthält 3,5% Eisen, ist klar, braunroth, geruchlos und von gering zusammenziehendem Geschmack. 1 cc des Liquors mit 19 cc Wasser verdünnt mit 1 Tropfen Salpetersäure und mit 2 Tropfen $^1/_{10}$ Silberlösung versetzt, soll bei durchfallendem Lichte keine Chlorreaction zeigen. 5 g des Liquors zur Trockne verdampft und der Abdampfrückstand geglüht, hinterlassen 0,25 g Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum saccharatum solubile.

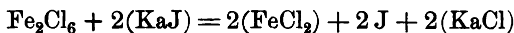
Löslicher Eisenzucker.

Man löse 9 Th. Zuckerpulver in 9 Th. Wasser, setze 30 Th. Eisenchloridflüssigkeit hinzu und unter Umrühren eine erkaltete Lösung von 24 Th. reiner Soda in 48 Th. Wasser. Nachdem die Kohlensäureentwickelung aufgehört, giesse man langsam 24 Th. Aetznatronlauge zu und setze die Mischung zum Klarwerden bei Seite. Nach Zusatz von 9 Th. $NaHCO_3$ verdünne man mit 600 Th. kochendem Wasser, lasse absetzen, hebe die überstehende Flüssigkeit ab und

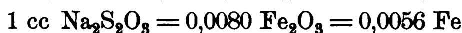
vermische den Niederschlag mit 400 Th. heissem Wasser. Nach dem Absetzen ziehe man die überstehende Flüssigkeit wieder ab und setze dem Niederschlage nochmals 400 Th. heisses Wasser zu. Nunmehr werde der Niederschlag auf Leinewand gesammelt und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis die mit der fünffachen Menge Wasser verdünnte ablaufende Flüssigkeit durch Silberlösung kaum mehr getrübt wird. Sodann werde der Niederschag im Dampfbade mit Zuckerpulver eingetrocknet, dass das Gesammtgewicht des fertigen Präparates 100 Th. betrage.

Eigenschaften: Rothbraunes Pulver, welches süss, metallisch schmeckt, in 5 Theilen Wasser zu einer braunrothen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich ist. Die wässrige Lösung gewährt mit den gebräuchlichen Reagentien auf Eisenoxyd die entsprechenden Reactionen nicht, wohl aber auf Zusatz von HCl. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an, und wird bei schlechter Aufbewahrung minder löslich. Es soll 3% Eisen enthalten.

Prüfung auf Procentgehalt: 2 g Eisenzucker werden zur Zerstörung des Zuckers geglüht, der Rückstand wird mit heisser HCl ausgezogen; das Filtrat wird mittels $KaClO_3$ oxydirt. Die erkaltete Lösung wird, nachdem 1 g KaJ zugesetzt worden, eine Stunde lang in Stöpselflasche digerirt. Nachdem mit etwas Stärkelösung versetzt worden, werden 10—10,7 cc Thiosulfatlösung zur Bindung des Jodes gebraucht werden.



$$Fe_2Cl_6 + 2(KaJ) = 2(FeCl_2) + 2\,J + 2(KaCl)$$



$$1\text{ cc } Na_2S_2O_3 = 0{,}0080\ Fe_2O_3 = 0{,}0056\ Fe$$

Ferrum oxydulatum nigrum $Fe_3O_4 + H_2O$.

Eisenoxyduloxyd.

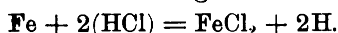
Natürlich als Magneteisenstein. Nur das Hydrat, welches durch Fällen einer eisenoxydhaltigen schwefelsauren Oxydullösung durch Ammoniakliquor erhalten wird, findet noch bisweilen Anwendung. Schwarzes, in H_2O unlösliches, in HCl leicht lösliches Pulver, dessen Lösung sowohl durch gelbes, als durch rothes Blutlaugensalz gefällt wird.

Aethiops martialis von Lemery wird gewonnen durch Anrühren von Eisenfeilspähnen mit Wasser und Erwärmen des Gemisches; es findet ein Oxydationsprocess statt unter Wasserstoffentwicklung; man rührt fleissig um, und hält die Eisenfeile stets feucht, schlämmt schliesslich das gebildete Eisenmoor mit heissem Wasser ab, wiederholt diese Operation mehrfach, presst den grössten Theil des Wassers ab, wäscht mit Weingeist aus und trocknet auf Thonplatten.

Ferrum chloratum $FeCl_2$ (halbe Formel).

Eisenchlorür.

Gewinnung: Man löst Eisen (im Ueberschuss) allmälig in Salzsäure, erwärmt im Wasserbade, filtrirt schleunigst und dampft bei starkem Feuer bis zum Salzhäutchen ein; unter Zusatz von etwas Salzsäure wird jetzt bis zur Breiconsistenz weiter eingedampft; der vom Feuer entfernte Brei erstarrt zur festen Masse, die zerrieben, sofort in trockne, erwärmte Gläser gebracht wird:



$$Fe + 2(HCl) = FeCl_2 + 2H.$$
$$56 \quad (25\,\%=)292$$

Es ist nicht zu vermeiden, dass bei der Bereitung ein kleiner Theil des Präparates vom Sauerstoff der Luft oxydirt, und als Chlorid gelöst wird. Um dem vorzubeugen, leitet man etwas H_2S (aber nur wenig) in die Lösung, oder setzt später das trockene Chlorür in dünnen Schichten der Einwirkung directen Sonnenlichtes aus.

Eigenschaften: Blassgrünes Pulver, welches salzig metallisch schmeckt, in gleichen Theilen H_2O, unter Zusatz von etwas Salzsäure, löslich ist; die Lösung muss beim Vermischen mit drei Theilen Weingeist völlig klar bleiben. Der wässrigen Lösung krystallisiren bei Abschluss der Luft Säulen mit $4H_2O$ aus.

Prüfung auf SH_2O_4: eine verdünnte Lösung (1:20) darf durch $BaCl_2$ nicht gefällt werden;

„ auf Cu: H_2S darf keinen schwarzen Niederschlag geben;

„ auf Zn: nachdem das Eisen durch überschüssiges NaHO ausgefällt, darf das Filtrat durch NH_4HS nicht verändert werden.

Ferrum sesquichloratum Fe_2Cl_6, $12H_2O$.

Eisenchlorid.

Gewinnung: Wasserleeres Eisenchlorid sublimirt in eisenfarbigen Blättchen beim Erhitzen von Eisen in einem Strome trocknen Chlorgases. Das officinelle Präparat krystallisirt beim Erkalten einer Lösung aus, welche bei 20° das spec. Gew. 1,669—1,670 zeigt, und 60 % Fe_2Cl_6 enthält. Man dampft den frisch bereiteten Liquor ferri sesquichlorati soweit ein, dass eine herausgenommene Probe beim Erkalten erstarrt.

Eigenschaften: Gelbe, strahlig krystallinische sehr hygroscopische Masse, welche salzig und herbe schmeckt, in Wasser, Weingeist und Aether völlig löslich ist, und ganz schwach nach Salzsäure riechen darf.

Prüfuug auf $FeCl_2$: eine Lösung in 50 Theilen H_2O darf durch rothes Blutlaugensalz nicht blau gefällt werden;
„ auf NHO_3: beim Vermischen einer Lösung mit Eisenvitriollösung darf auf Zusatz von SH_2O_4 keine Bräunung eintreten.

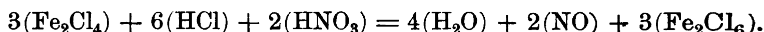
Liquor Ferri sesquichlorati.

Gewinnung: Eisenchlorürlösung wird entweder durch directes Einleiten von Chlor:



$$Fe_2Cl_4 + 2Cl = Fe_2Cl_6$$

oder durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Chloridlösung übergeführt:



$$3(Fe_2Cl_4) + 6(HCl) + 2(HNO_3) = 4(H_2O) + 2(NO) + 3(Fe_2Cl_6).$$

Man erkennt die Vollendung der Operation daran, dass eine Probe der in Arbeit befindlichen Flüssigkeit Kaliumhypermanganatlösung nicht mehr entfärbt.

(Chlorür wird unter Entfärbung der rothen Flüssigkeit in Chlorid übergeführt; Hypermanganat giebt Sauerstoff ab, dieser entzieht der Salzsäure Wasserstoff, Wasser bildend, und macht wirksames Chlor frei:



$$Ka_2Mn_2O_4 + Fe_2Cl_4 + 8(HCl) = Mn_2Cl_4 + 2(KaCl) + 4(H_2O) + Fe_2Cl_6.$$

Eisenchloridlösung für technische Zwecke ist durch Lösen des Caput mortuum in roher Salzsäure zu erhalten.

Eigenschaften: Klare, dunkelbraune Flüssigkeit, welche mit Weingeist, auch bei Aetherzusatz, klar mischbar ist und beim Kochen Oxyd resp. Oxychlorid ausscheidet; spec. Gew. 1,480—1,484 bei 15,5 % Eisengehalt.

Prüfung auf Gehalt: das 5 g Liquor durch NH_4HO ausgefällte Hydroxyd muss nach dem Glühen 1,07 g Fe_2O_3 betragen;
„ auf Chlorür (gleichzeitig auf NO und NO_2): eine Verdünnung des Liquor (1 : 100) darf durch Chamäleonlösung (1 : 10,000) nicht entfärbt werden;
„ auf Fe_2O_3: der Liquor muss beim Vermischen mit 4 Volumen Weingeist dauernd klar bleiben;
„ auf SH_2O_4: mit Wasser verdünnt, darf $BaCl_2$ keinen Niederschlag hervorrufen;
auf Cu: mit H_2O verdünnt, mit überschüssigem NH_4HO ausgefällt, darf das Filtrat nicht blau gefärbt erscheinen;
auf NHO_3: ein anderer Theil des Filtrates werde concentrirt und darf mit H_2SO_4 und Indigolösung nicht entfärbt werden, auch, mit Eisenvitriollösung versetzt, beim Schichten mit H_2SO_4 keine braune Zone zeigen;

Prüfung: auf Metalle: H_2S darf es nicht fällen;
„ auf Alkalien und Erden: beim Eindampfen und Glühen darf kein Rückstand bleiben.

Aufbewahrung: Wie das Vorige, in gut verschlossenen Gefässen, vor Sonnenlicht geschützt.

Tinctura ferri chlorati aetherea. Eine Mischung von 15 Th. Eisenchloridflüssigkeit und 135 Th. Aetherweingeist wird den Strahlen der Sonne ausgesetzt. Es wird hierbei Fe_2Cl_6 zu Fe_2Cl_4 reducirt; gleichzeitig entstehen ätherische Zersetzungsprodukte unter Einwirkung des frei werdenden Chlors. Wird die entfärbte Lösung später, unter öfterem Oeffnen des Korkes an einen schattigen Ort gestellt, so geht ein Theil des Fe_2Cl_4 wieder in Fe_2Cl_6 über (durch O aufnahme, H_2O bildung und Cl befreiung) ein anderer Theil geht in Oxychlorür über und die jetzt wieder goldgelbe Flüssigkeit wird nunmehr durch rothes, wie durch gelbes Blutlaugensalz blau gefällt.

Ferrum bromatum Fe_2Br_4.

Eisenbromür.

Gewinnung. Eine gelbbraune, höchst hygroscopische Masse, welche durch schnelles Eindampfen frischer Eisenbromidlösung erhalten wird. Man benutzt zu 1 Th. in Wasser vertheiltem Eisenpulver die doppelte Menge oder soviel Brom, dass die Mischung entfärbt wird, filtrirt durch Glas und bringt zur Trockne.

Ferrum sesquibromatum Fe_2Br_6.

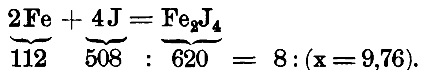
Eisenbromid.

Dunkelrothe Krystalle, welche beim Leiten von Bromdampf über glühendes Eisen sublimiren.

Ferrum iodatum Fe_2J_4.

Eisenjodür.

Gewinnung: Eisen (3) wird mit Wasser (10) übergossen und der Mischung Jod (8) zugesetzt; sobald die Flüssigkeit hellgrün geworden, wird sie filtrirt, und kann für besondere Zwecke eingedampft werden (jedoch nicht bis zur Trockne); 8 Theile Jod entsprechen 10 Theilen Fe_2J_4.



$$\underbrace{2Fe}_{112} + \underbrace{4J}_{508} = \underbrace{Fe_2J_4}_{620}$$
$$112 \quad 508 : 620 = 8 : (x = 9{,}76).$$

Erkennung: In trockner Form an dem Entwickeln von Joddämpfen beim Erhitzen; in Lösung wird es durch $HgCl_2$ roth, durch rothes Blutlaugensalz blau gefällt. Ist seiner geringen Haltbarkeit wegen in die neue Pharmakopöe nicht mit aufgenommen; ebensowenig

Ferrum iodatum saccharatum. Frisch bereitete Fe_2J_4-lösung wird mit Milchzucker eingedampft, sodass derselbe 20 % Fe_2J_4 enthält. Weissgelbliches Pulver, welches in 7 Theilen Wasser löslich sein muss. Stärkemehl, welches der Lösung zugesetzt wird, wird auf Zusatz von Chlorwasser blau gefärbt.

Ferrum sulfuratum Fe_2S_2.

Ferrosulfid. Eisensulfür.

Gewinnung: Man erhält das Schwefeleisen entweder durch Zusammenschmelzen (6) Eisenfeile und (4) Schwefel, abwechselnd geschichtet, im Graphittiegel, oder durch Fällen einer frisch bereiteten Eisenvitriollösung durch ammonhaltiges Schwefelammon.

Eigenschaften: Das durch Schmelzen bereitete Fe_2S_2 ist eine poröse, halbkrystallinische, schwere Masse, welche bei der Analyse zur Entwickelung von H_2S benutzt wird; das gefällte Fe_2S_2 ist ein lockeres, schwarzes Pulver, welches, mit MgO und Eisenvitriollösung zum Brei vermischt, ein vorzügliches Antidot bei allen Metallvergiftungen gewährt. (Duflos.)

Ferrum bisulfuratum Fe_2S_4.

Eisensulfid.

Natürlich vorkommend als Schwefelkies.

Ferrum cyanatum Fe_2Cy_4 und Ferrum sesquicyanatum Fe_2Cy_6.

Ferrocyanid. Eisencyanür. Ferricyanid. Eisencyanid.

Beide Verbindungen sind pharmaceutisch unwichtig; es existiren aber eine Reihe von wichtigen Doppelverbindungen mit anderen Cyanüren. Man nimmt zwei Säuren an, in denen typischer H durch andere Radikale ersetzt werden kann, und leitet von der

Ferrocyanwasserstoffsäure ($FeCy_2$, 4HCy) (halbe Formel)

die Constitution der Ferrocyanüre, von der

Ferridcyanwasserstoffsäure ($FeCy_6$, 6HCy)

die Constitution der Ferricyanüre ab. (vide: Kalium ferrocyanatum und Kalium ferricyanatum.)

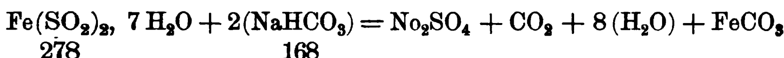
Ferrum carbonicum $FeCO_3$ (halbe Formel).

Ferrum carbonicum oxydulatum saccharatum.

Ferrocarbonat.

Vorkommen: Als Spatheisenstein (rhomboedrisch).

Gewinnung: Das officinelle Präparat ist mit Zucker vermischt, weil es in reiner Form schwer zu erhalten und noch schwerer aufzubewahren ist. Man bereitet es durch Fällung einer reinen Eisenvitriollösung (5 + 20) mit reiner Soda (4 + 50), Auswaschen des Niederschlages, Vermischen desselben mit 6 Th. Rohr- und 2 Th. Milchzucker und Eintrocknen im Dampfbade. Dem bei der Fällung verwendeten Wasser ist $^1/_{20}$ Syr. simpl. beizumischen.



$$Fe(SO_2)_2,\ 7\,H_2O + 2(NaHCO_3) = No_2SO_4 + CO_2 + 8\,(H_2O) + FeCO_3$$

278 168

Eigenschaften: Frisch gefällt ein weisses, durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft schnell zu braunem Oxyd werdendes Pulver. Das Ferrum carbonicum saccharatum ist ein graugrünes Pulver, welches metallisch süss schmeckt, in HCl unter starker Kohlensäureentwicklung löslich ist und 20 % Eisensalz enthalten soll. Ein altes, braunes, mit Säuren kaum mehr brausendes Präparat muss verworfen werden.

Prüfung auf Gehalt an Eisen: 1 g werde unter Zutritt der Luft geglüht, der Rückstand mit HCl ausgezogen, die Lösung mit $KaClO_3$ oxydirt, überschüssiges Cl verjagt. Nach dem Erkalten werden 2 g KaJ zugesetzt; die Mischung wird in eine Glasstöpselflasche gethan und bei gelinder Wärme 1 Stunde lang der Ruhe überlassen. Nachdem nun etwas Jodzinkstärkelösung zugesetzt, müssen mindestens 17 cc Thiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods gebraucht werden (1 cc $Na_2S_2O_3 = 0{,}0116\ FeCO_3 = 0{,}0056$ Fe);

„ auf SH_2O_4: die salzsaure Lösung darf durch $BaCl_2$ nicht sonderlich getrübt werden;

„ auf CNa_2O_3: mit Wasser geschüttelt, darf das Filtrat rothes Lackmuspapier nicht bläuen;

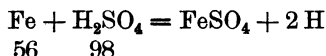
„ auf Cu: die verdünnte salzsaure Lösung darf durch H_2S nicht schwarz gefällt werden.

Ferrum sulfuricum $FeSO_4$, $7\,H_2O$ (halbe Formel).

Ferrosulfat. Eisen. Eisenvitriol.

Gewinnung: Der durch Auslaugen gerösteter Eisenkiese gewonnene und in den Handel gebrachte Eisenvitriol (Kupferwasser) ist sehr unrein; er enthält ausser vielem schwefelsaurem Eisenoxydsalze Kupfer- und Zinksulfate. — Man bereitet daher für den arzneilichen Gebrauch Ferrum sulfuricum purum durch Auflösen von Eisenspähnen (40) in verdünnter Schwefelsäure (60 + 240), lässt auskrystallisiren und sammelt entweder die, mit Weingeist abgespülten, grossen Krystalle, oder giesst die filtrirte Lösung in das doppelte Volumen Alkohol (spec. Gew. 0,83), wodurch das Eisensalz

als höchst feines, zur Dispensation ausgezeichnet geeignetes Krystallmehl ausgefällt wird; das Pulver werde an der Sonne getrocknet.



$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + 2\,H$$
$$56 \quad 98$$

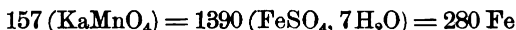
Eigenschaften: Durchscheinend grüne rhombische Säulen, oder ein hellgrünes Krystallmehl, welches in 1,8 Theilen kaltem, in $^1/_2$ Theil heissem Wasser löslich, in Weingeist unlöslich ist, an der Luft verwittert; es enthält wie die grossen Krystalle 14 Atome Krystallwasser, verliert aber beim Erhitzen davon 12 Atome; das zurückbleibende weissliche Pulver ist als Ferrum sulfuricum siccum officinell. Dasselbe zerfällt beim Glühen nach folgender Gleichung:



$$2\,(FeSO_4) = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2;$$

bei noch weiterer Erhitzung wird auch SO_3 in SO_2 und O zersetzt. Die sehr verdünnte wässrige Lösung, welche fast neutral sein soll, wird durch rothes Blutlaugensalz blau, durch $BaCl_2$ weisslich gefällt. Gerbsäure bewirkt violette Färbung (Aufnahme von O).

Prüfung auf Eisengehalt: 0,5 g des Salzes in 20 g verdünnter H_2SO_4 gelöst, müssen 56—57,5 cc Chamäleonlösung zur Oxydation gebrauchen;



$$157\,(KaMnO_4) = 1390\,(FeSO_4, 7\,H_2O) = 280\,Fe$$
$$157 : 1390 = 0{,}056 : 0{,}4956 = 99{,}14\,\%$$

„ auf Cu: die angesäuerte Lösung darf durch H_2S nicht schwarz gefällt werden;

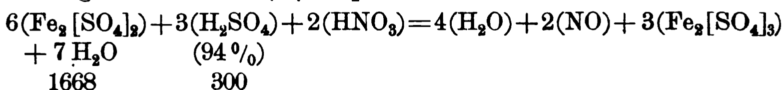
„ aut Zn: eine wässrige Lösung werde unter Zusatz von SH_2O_4 und NHO_3 zur Trockne verdampft, der Rückstand mit H_2O aufgenommen, mit Ammoncarbonat übersättigt und filtrirt; das Filtrat darf mit NH_4HS keinen weissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag geben.

Aufbewahrung: In kleinen, wohl verschlossenen Gefässen.

Liquor Ferri sulfurici oxydati $Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$.

Ferrisulfatflüssigkeit.

Gewinnung: Man löst Eisenvitriol in Wasser (40 + 40), setzt (7) Schwefelsäure zu und oxydirt die erwärmte Flüssigkeit durch allmäligen Zusatz von (12) Salpetersäure.



$$6(Fe_2[SO_4]_2) + 3(H_2SO_4) + 2(HNO_3) = 4(H_2O) + 2(NO) + 3(Fe_2[SO_4]_3)$$
$$+ 7\,H_2O \qquad (94\,\%)$$
$$1668 \qquad 300$$

Der Process ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe Kaliumhypermanganatlösung nicht mehr entfärbt. Der Liquor wird zur festen Masse eingedampft, in Wasser gelöst, filtrirt und zum spec. Gew. 1,428 — 1,430 verdünnt (10 % Eisen).

Nach Oltmanns: Man mischt SH_2O_4 mit NHO_3, setzt die Hälfte vom Gewicht des $FeSO_4$ Wasser zu, erhitzt und bringt die Krystalle allmälig in das Säuregemisch ein. Kleiner Ueberschuss von $FeSO_4$ wird durch Säure, letztere durch wenig $FeSO_4$ beseitigt. Setzen sich Krystalle an den Rand, ist die Mischung zu concentrirt, so wird etwas heisses dest. Wasser zugesetzt. Ein so bereiteter Liquor ist sehr schnell fertig, da Eindampfen und Wiederauflösen gespart wird.

Eigenschaften: Syrupdicke, braune Flüssigkeit, welche, verdünnt, durch rothes Blutlaugensalz schwarzgrün, durch gelbes blau gefällt wird, sauer reagirt und beim Vermischen mit vielem Wasser basisches Salz ausscheidet.

Prüfung auf HNO_3: beim Aufkochen werden rothe Dämpfe entwickelt;

„ auf Oxydulsalz: mit 10 Th Wasser vermischt, darf der Liquor durch Ferricyankalium nicht blau gefällt werden;

„ auf Cl: ebensowenig darf $NAgO_3$ einen weissen Niederschlag bewirken;

„ auf fremde Metalle: mit NH_4HO vom Eisen befreit, darf das Filtrat durch H_2S nicht gefällt werden;

„ auf Erden oder Alkalien: dasselbe Filtrat darf beim Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen, vom Tageslicht entfernt.

Ferrum sulfuricum ammoniacatum $FeSO_4 + (NH_4)_2 SO_4, 6H_2O$

(halbe Formel).

Ferro-Ammoniumsulfat.

Gewinnung: Der Eisenammonalaun wird erhalten durch Vermischen einer Ammonsulfatlösung (28 + 100) mit (300) Ferrosulfatlösung und Krystallisirenlassen dieser Mischung.

Eigenschaften: Violette, durchsichtige Octaeder, welche in 4 Theilen Wasser löslich sind. Die Lösung entwickelt beim Erwärmen mit überschüssiger KaHOlösung Ammon, und scheidet $Fe_2H_6O_6$ aus, giebt im Uebrigen die für Eisenoxydsalze, Ammon und Schwefelsäure bekannten Reactionen.

Prüfung auf Al_2O_3: die mit KaHO ausgefällte Lösung, mit HCl angesäuert, darf auf Zusatz von Ammoncarbonat keinen weissen Niederschlag geben.

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen.

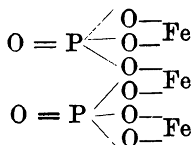
Ferrum nitricum oxydatum solutum $Fe_2(NO_3)_6 + H_2O$.

Ferrinitratlösung.

Man löst (1) Eisen in (12) Salpetersäure, dampft fast zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf, filtrirt und verdünnt (auf 20 Th.). (5% Eisen).

Ferrum phosphoricum oxydulatum $Fe_3(PO_4)_2$.

Ferrophosphat.



Vorkommen: Natürlich, in blauen Krystallen, als Vivianit.

Gewinnung: Das officinelle Präparat erhält man durch Fällung einer reinen Eisenvitriollösung (3 + 18) durch eine Lösung von off. Natriumphosphat (4 + 18). Der Niederschlag ist schnell auszuwaschen und bei möglichst niederer Temperatur zu trocknen.



$$3(FeSO_4) + 2(Na_2HPO_4) = 2(NaHSO_4) + Na_2SO_4 + Fe_3(PO_4)_2.$$

Eigenschaften: Graublaues Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Salzsäure leicht löslich ist. Es nimmt während der Darstellung Sauerstoff aus der Luft auf, sodass das officinelle Präparat als eine Mischung von Oxydul- mit Oxydsalz (und Wasser) zu betrachten ist.

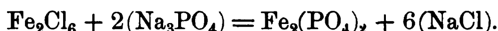
Prüfung auf SH_2O_4: die verdünnte HCllösung darf durch $BaCl_2$ nicht weiss gefällt werden;

„ auf Metalle: die Lösung in H_3PO_4 darf durch H_2S nicht schwarz gefällt werden.

Ferrum phosphoricum oxydatum $Fe_2(PO_4)_2$.

Ferriphosphat.

Gewinnung: Eine Eisenoxydsalzlösung (Chlorid) wird durch phosphorsaures Natrium gefällt:



$$Fe_2Cl_6 + 2(Na_3PO_4) = Fe_2(PO_4)_2 + 6(NaCl).$$

Eigenschaften: Weisses Pulver, welches in Wasser nnlöslich, in Säuren löslich ist.

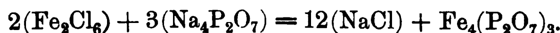
Prüfung: Wie das Vorige.

Aufbewahrung: Beide Salze müssen in gut verschlossenen Gefässen, letzteres möglichst vom Licht entfernt aufbewahrt werden.

Ferrum pyrophosphoricum $Fe_4(P_2O_7)_3$, $9\,H_2O$.

Ferripyrophosphat.

Gewinnung: Officineller Eisensesquichloratliquor (84), welcher mit (800) Wasser verdünnt ist, wird durch eine Auflösung des Natriumpyrophosphats (84 + 500) gefällt.



$$2(Fe_2Cl_6) + 3(Na_4P_2O_7) = 12(NaCl) + Fe_4(P_2O_7)_3.$$

Eigenschaften: Weisses Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak, Mineralsäuren und in citronensaurem Ammon ist. — Es dient, frisch bereitet, und noch feucht, zur Darstellung des

Ferrum pyrophosphoricum cum Ammonio citrico.

Gewinnung: Der nach obiger Angabe bewirkte Niederschlag wird in einer wässrigen Citronensäurelösung (26 + 50), welche mit Ammonflüssigkeit im Ueberschuss versetzt ist, gelöst, die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz eingedampft, auf Glasplatten gestrichen und getrocknet.

Eigenschaften: Grünlich-gelbe Plättchen, welche sehr wenig metallisch schmecken, und leicht löslich in Wasser sind. Ammon fällt diese Lösung nicht, wohl aber Aetzkalilauge unter Entwickelung von Ammon. (18 % Eisen.)

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen.

Liquor Ferri acetici $(C_2H_3O_2)_6Fe_2$.

Ferriacetatflüssigkeit.

$(CH_3 - CO - O)_6Fe_2$.

Gewinnung: Man fällt verdünnte Eisenchloridlösung (10 + 50) durch verdünntes Aetzammon (10 + 200), wäscht und süsst den Niederschlag vollkommen aus, presst ihn ab, löst ihn in (8) verdünnter Essigsäure und giebt so viel Wasser hinzu, dass das Gesammtgewicht 20 Th. beträgt.

Eigenschaften: Rothbraune, klare Flüssigkeit, welche schwach nach Essigsäure riecht, beim Erhitzen Oxydhydrat abscheidet unter Entwickelung von Essigsäuredämpfen, durch gelbes Blutlaugensalz blau, durch rothes weiss gefällt wird; giebt, mit 300 Th. H_2O verdünnt, mit KaSCy keine Rothfärbung; kohlensaure und Aetzalkalien scheiden alles Fe als $Fe_2(OH)_6$ aus; organische Stoffe (Kork) wirken reducirend; spec. Gew. 1,081—1,083 (5 % Eisen = 6,9 Fe_2O_3). Wasser- und weingeistlösliches Salz wird erhalten, wenn Lösungen bei möglichst niederer Temperatur (60°) schnell eingetrocknet und auf Glas gestrichen werden.

Prüfung auf SH_2O_4: die durch Ausfällen mit Ammoniak erhaltene, filtrirte Flüssigkeit darf nach dem Ansäuren mit HNO_3 weder durch $Ba(NO_3)_2$,

„ auf Cl: noch durch $AgNO_3$ getrübt werden,

„ auf Alkalien und Erden: darf auch beim Abdampfen keinerlei Rückstand hinterlassen;

„ auf Gehalt: 2 g Liquor mit 1 g HCl, 20 cc H_2O und 1 g KaJ eine Stunde lang in verschlossenem Glase erwärmt (siehe

Ferr. oxyd. sach. sol.), sollen soviel Jod abscheiden, dass nach dem Erkalten nicht weniger als 17,0 — 18,0 cc Thiosulfatlösung zur Entfärbung der mit Stärkelösung angebläuten Flüssigkeit verbraucht werden.

$$0{,}0056 \cdot 18 = 0{,}1008 \cdot 50 = 5{,}04\,\%\ \text{Fe}.$$

Prüfung auf fremde Metalle: 5 g Liquor mit 10 cc Normalnatron vermischt sollen ein Filtrat geben, welches weder durch NH_4HS, noch durch H_2S gefällt wird.

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen, möglichst vom Tageslicht entfernt.

Tinctura Ferri acetici ist eine Mischung von (7) Liq. ferri acet. (10) Spiritus, (14) Aqua und (1) Acid. acetic. dil.

Nach Rademacher: (23) Eisenvitriol und (29) Bleizucker. gut mit einander verrieben, werden mit verdünnter Essigsäure (48—96) gekocht; nach dem Erkalten wird (80) Weingeist zugesetzt und die Mischung so lange macerirt, bis sie weinroth geworden ist, dann filtrirt.

Tinct. Ferr. acet. aeth.: 80 Liq. Ferr. acet., 12 Spiritus und 8 Aether acetic. (4 % Fe).

Ferrum citricum oxydatum $(C_6H_5O_7)_2Fe_2,\ 6H_2O$.

Ferricitrat.

Gewinnung: Frisch gefälltes Eisenhydroxyd (aus 100 Th. $Fe_2(SO_4)_3$lösung) wie solches bei der Bereitung des Liq. ferri acet. gewonnen wird, wird allmälig in Citronensäurelösung (29 + 100) eingetragen und durch anhaltende Digestion gelöst. Die filtrirte Flüssigkeit wird bis zur Syrupsdicke eingedampft und auf Glasplatten getrocknet.

Eigenschaften: Braunrothe, durchsichtige Lamellen, welche wenig metallisch schmecken, in Wasser leicht löslich sind, an Weingeist nichts abgeben dürfen; die wässrige Lösung wird durch NH_4HO nicht gefällt, wohl aber durch KaHOlösung; beim Erhitzen mit KaHO darf Ammoniak nicht entwickelt werden; Sodalösung löse das Salz klar und ohne Brausen. — Ein wasserfreies Salz wird erhalten durch Fällen des Syrupes mit Alkohol.

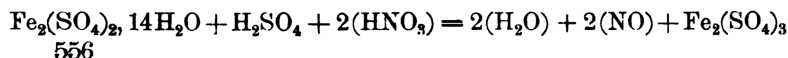
Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen.

Ferrum citricum ammoniatum.

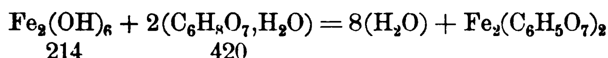
Ferri-Ammoniumcitrat.

Gewinnung: Eine Citronensäurelösung (2 + 8) wird auf vorbeschriebene Art mit Eisenhydroxyd gesättigt. Im Filtrat wird (1) Citronensäure gelöst, und diese Lösung wird mit Aetzammon schwach alkalisch gemacht. Die bis zur Syrupconsistenz eingedampfte Flüssigkeit wird auf Glasplatten gestrichen und getrocknet.

Um für die Quantität des in Arbeit zu nehmenden Hydroxyds irgend einen Anhalt zu haben, gehe man bei der Bereitung desselben von dem Verhältniss 5 : 7 aus, d. h. man verwende für je 5 Theile Citronensäure 7 Theile Eisenvitriol, um diesen zu oxydiren resp. aus der Oxydlösung das nöthige Hydroxyd zu gewinnen, denn:



$$\underset{556}{Fe_2(SO_4)_2, 14H_2O} + H_2SO_4 + 2(HNO_3) = 2(H_2O) + 2(NO) + Fe_2(SO_4)_3$$

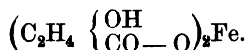


$$\underset{214}{Fe_2(OH)_6} + \underset{420}{2(C_6H_8O_7, H_2O)} = 8(H_2O) + Fe_2(C_6H_5O_7)_2$$

Eigenschaften: Braunrothe, durchscheinende Lamellen, welche laugenhaft metallisch schmecken, und in Wasser leicht löslich sind; die wässrige Lösung wird durch NH_4HO nicht, wohl aber durch KaHOlösung gefällt, unter Entbindung von Ammoniak. Der Gehalt an Eisen, resp. Fe_2O_3 ist bei beiden Präparaten durch Glühen festzustellen; ersteres ergebe 26—27 %, letzteres 21—22 %.

Ferrum lacticum $Fe(C_3H_5O_3)_2$, $3H_2O$ (halbe Formel).

Ferrolactat.



$$\left(C_2H_4 \begin{cases} OH \\ CO - O \end{cases}\right)_2 Fe.$$

Gewinnung: Die alte Pharm. Germ. gab folgende Vorschrift: (12) Milchzucker wird mit (240) saurer, trüber Molken zum Gähren hingestellt und die gebildete Säure täglich mit $CNaHO_3$ (in summa ca. 10—14 Theile) abgestumpft; dann wird erwärmt, mit verdünnter SH_2O_4 ganz schwach angesäuert, colirt und eingedampft (bis auf 6 Theile); die noch warme Flüssigkeit wird mit einer kochenden Lösung des Eisenvitriols (9 + 18) vermischt und mehrere Tage lang an einen kalten Ort zum Krystallisiren fortgestellt; die gesammelten Krystalle werden mit kaltem Wasser, sodann mit Weingeist abgewaschen, und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Nach einer andern Vorschrift leitet man die Milchsäuregährung ein, indem man (600) frische, trübe Molken mit (50) abgerahmter Milch und (25) altem Käse, welcher mit (100) warmem Wasser angerührt ist, ferner (200) warmem Wasser und (50) Melis- (oder Milch-)zucker vermischt, an einen 20—35° warmen Ort hingestellt. Nachdem die Gährung in Fluss, stumpft man täglich mit $CBaO_3$ ab, setzt aber jeden dritten Tag auf's Neue (50) gährungsfähigen Zucker hinzu (in Summa 200 Theile). Die Lösung wird sodann aufgekocht, von den coagulirten Gährstoffen abcolirt, und die noch heisse Baryumlactatlösung durch SH_2O_4 vorsichtig zersetzt. In der vom $SBaO_4$ abfiltrirten Milchsäurelösung werden bei Anwendung von Digestionswärme, und unter Zusatz von etwas (4) Zucker, um die höhere Oxydation des Eisenoxyduls möglichst zu verhüten, nach

und nach (40) reine Eisenspähne gelöst; die Lösung wird aufgekocht, colirt, ein Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht und colirt; die abgekühlten Colaturen werden mit (0,3 Volumen) Weingeist geschüttelt und am andern Tage wird der Krystallbrei gesammelt, abgewaschen, ausgepresst und getrocknet.

Hager bringt das Eisen sofort in die gährende Flüssigkeit, kocht nach Beendigung der Gährung unter Zusatz von Zucker auf, colirt, und fällt mit Weingeist, wie oben angegeben. In Fabriken zersetzt man gewöhnlich das bei der Milchsäuregährung bei Anwendung von $CaCO_3$ entstehende, später gereinigte Calciumlactat durch frischbereitete Eisenchlorürlösung. Auf 100 Th. Calciumlactat verwendet man 180 Th. Fe_2Cl_4lösung (spec. Gew. 1,230). Im Uebrigen wird verfahren, wie oben angegeben.

Eigenschaften: Grünlich weisses, krystallinisches, fast geruchloses Pulver, welches in Weingeist sehr wenig, in 48 Theilen Wasser löslich ist; die wässrige Lösung, welche ziemlich gelb sein muss, wird durch gelbes Blutlaugensalz blau, durch Alkalien braun gefällt; auch H_2S fällt die neutrale Lösung, wenn auch nur unvollständig; die saure wässrige Lösung wird durch H_2S nur getrübt.

Prüfung auf Gehalt: beim Glühen sollen 27,8 % Fe_2O_3 zurückbleiben;
„ auf Gummi: mit NaHO erhitzt, darf das Filtrat nicht gerinnen;
„ auf Milchzucker: nach vorheriger Inversion mit verdünnter SH_2O_4 darf nach geschehener Neutralisirung Fehling'sche Kupferlösung keinen rothen Niederschlag von Kupferoxydul beim Kochen hervorrufen;
„ auf Weinsäure: die wässrige Lösung soll durch essigsaure Bleilösung kaum getrübt werden;
„ auf Metalle; mit HCl angesäuert darf H_2Swasser kaum Opalisiren bewirken;
„ auf H_2SO_4: mit HNO_3 angesäuert, darf $Ba(NO_3)_2$ keinen Niederschlag hervorrufen.

Ferrum malicum $Fe_2(C_4H_4O_5)_3$.

Ferrimalat.

Gewinnung: Apfelsaures Eisenoxyd ist nur in der Form der Extractum ferri pomatum und der aus diesem bereiteten Tinctura ferri pomata officinell. Zur Gewinnung des Extractes werden blanke Eisenspähne in den Saft saurer Aepfel eingeschüttet und Beide mit einander so lange erwärmt, als noch Eisen gelöst wird; sodann wird filtrirt und zur Extractconsistenz eingedampft; das Extract soll 6—7 % Eisen enthalten. Die Tinctur ist eine Auflösung des Extractes in weingeistigem Zimmtwasser (1 + 9).

Prüfung auf Gehalt: ein mit heisser HCl bereiteter filtrirter Auszug werde mit NH_4HO gefällt; der getrocknete Niederschlag werde geglüht;

" auf Cu: ein in die Lösung gestellter blanker Eisenstab darf sich nicht mit einer rothen Kupferschicht überziehen.

Ferrum valerianicum $Fe_2(C_5H_9O_2)_6, H_2O$.

Ferrivalerianat.

Gewinnung: Reiner Sodalösung (42 + 500) wird (12) Baldriansäure zugemischt, und mit dieser Mischung (60) schwefelsaure Eisenoxydlösung (sp. Gew. 1,37) gefällt, der Niederschlag wird zwischen Fliesspapier gepresst und bei sehr gelinder Temperatur getrocknet.

Eigenschaften; Dunkelrothes, nach Baldriansäure riechendes Pulver, welches 27 % Fe_2O_3 enthält.

Prüfung auf Fe_2O_2: die mit HCl bewirkte Lösung darf durch rothes Blutlaugensalz nicht blau gefällt werden;

" auf Cu: die verdünnte Lösung darf durch H_2S nicht schwarz gefällt werden.

Ferrum stearinicum $Fe_2(C_{18}H_{35}O_2)_4$.

Ferrostearinat.

Gewinnung: 3 Theile venetianische Seife werden in 20 Th. Wasser gelöst; die Lösung wird gefällt durch eine reine Eisenvitriollösung (aus 1,5 Theilen in 6 Theilen Wasser bereitet); der Niederschlag wird ausgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet.

Eigenschaften: Der ursprüngliche Niederschlag, bestehend aus stearin-, margarin- und palmitinsaurem Eisenoxydul, ist blaugrün, wird aber bald durch den Sauerstoff der Luft höher oxydirt, und nimmt eine chocoladenbraune Farbe an. Er ist in Wasser unlöslich, in Aether etwas löslich, in fetten Oelen beim Digeriren völlig löslich und enthält ca. 9 % Eisen. Durch Auflösen desselben in Leberthran wird ein wohlschmeckendes, leicht verdauliches Oleum jecoris aselli ferratum von beliebigem Eisengehalt dargestellt.

Ferrum tannicum.

Ferritannat.

(1) Frisch gefälltes Eisenhydroxyd wird mit Tanninlösung (3 + 4) macerirt, die Lösung mit (12) Weingeist versetzt und der Niederschlag auf dem Filter gesammelt.

Ferrum benzoicum $Fe_2(C_{14}H_9O_3)_6$.

Ferribenzoat.



$(C_6H_5 - CO - O)_6Fe_2$.

Gewinnung: Einer Mischung von 100 Th. Salmiakgeist und 1500 Th. Wasser werden unter Umrühren zugegossen 37 Th. gefällte Benzoesäure und 60 Th. verdünnte Essigsäure (spec. Gew. 1,040) oder bis zur Sättigung. Der klaren Flüssigkeit werden zugesetzt 72 Th. Lq. Ferri sesquichlor. (spec. Gew. 1,480), welcher vorher mit 100 Th. Wasser verdünnt wurde. Der Niederschlag wird nach 24 Stunden gesammelt, abgepresst und getrocknet.

Eigenschaften: Gelbrothes, in Wasser unlösliches Pulver, welches zur Bereitung des Ol. Jecor. aselli ferrat. dient. Mineralsäuren scheiden Benzoesäure, Aetzalkalien Hydroxyd ab.

Mangan,

zuerst rein dargestellt 1774 von Gahn.

$\overset{\prime\prime\prime\prime}{Mn} = 55$ (Aequivalentgewicht 13,75).

Vorkommen: Nie gediegen; als Hyperoxyd (Pyrolusit) sehr häufig; auch im Braunit, Hausmannit, Manganit.

Gewinnung: Durch Schmelzen des Chlorids mit Natrium und Chlornatrium, durch Reduction mit Kohle in der Weissglühhitze, oder durch electrische Zersetzung der feurig flüssigen Chlorverbindung.

Eigenschaften: Mattglänzendes, weissgraues, leicht oxydirbares, schwer schmelzbares Metall, welches Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, und von Säuren leicht gelöst wird. Spec. Gew. 7,2. — Es ist schwach magnetisch. Die Sauerstoffverbindungen entsprechen denen des Eisens; die Salze zeichnen sich meistens durch schöne Färbung aus. Mit Salpetersoda auf Platinblech erhitzt, entsteht eine blaugrüne Schmelze von Natriummanganat (Na_2MnO_4). Die Lösungen werden durch H_2S nicht gefällt, NH_4HS fällt dagegen fleischfarbiges MnS. Die Hydroxyde der Alkalien scheiden $Mn_2(OH)_4$ ab, welches durch O aufnahme zu $Mn_2(OH)_6$ oxydirt wird und in NH_4Cl löslich ist. Die Boraxperle vor dem Löthrohr wird durch Mn verbindungen amethystroth gefärbt.

Sauerstoffverbindungen des Mangan.

MnO Manganoxydul,
Mn_2O_3 Manganoxyd,
Mn_3O_4 Manganoxyduloxyd,

Mn_2O_4 Manganhyperoxyd,
Mn_2O_6 Mangansäureanhydrid,
Mn_2O_7 Ueber-Mangansäureanhydrid.

Jede dieser Verbindungen hat ein entsprechendes Hydrat.

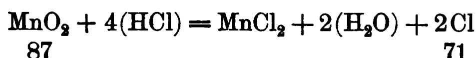
Manganum hyperoxydatum Mn_2O_4.

Manganhyperoxyd.

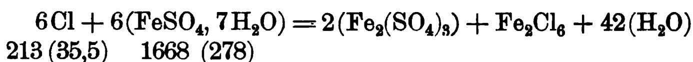
Vorkommen: Braunstein derb und unrein, Pyrolusit krystallisirt und sehr rein; Polionit, kürzere Krystalle.

Eigenschaften: Grauschwarze, glänzende, abschmutzende Masse, welche zerrieben, ein schweres, schwarzes Pulver giebt, welches unlöslich in Wasser ist, beim Erhitzen für sich, oder mit Schwefelsäure Sauerstoff, mit Salzsäure erwärmt, Chlor entwickelt, bei Gegenwart von organischen Säuren (Oxalsäure) sich leicht in verdünnten Mineralsäuren löst. Spec. Gew. 4,8—5,0. Der Braunstein soll mindestens 60 % reines Manganhyperoxyd enthalten.

Prüfung auf den Gehalt: Die Mohr'sche Methode beruht auf dem Princip, dass Salzsäure aus allen Mangansauerstoffverbindungen bestimmte Mengen Chlor abscheidet, welche Eisenoxydulsalze leicht in Oxydsalze überführen:



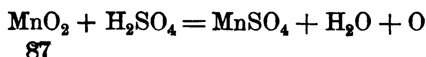
$$\underset{87}{MnO_2} + 4(HCl) = MnCl_2 + 2(H_2O) + \underset{71}{2Cl}$$



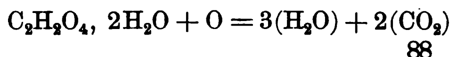
$$\underset{213\,(35,5)}{6Cl} + \underset{1668\,(278)}{6(FeSO_4, 7H_2O)} = 2(Fe_2(SO_4)_3) + Fe_2Cl_6 + 42(H_2O)$$

Man löst 27,8 Grm. reinen Eisenvitriol zu 1 Liter; hiervon entspricht 1 cc = 0,00355 Cl = 0,00435 MnO_2. Zur Ausführung der Prüfung wird eine geringe Quantität z. B. 1,0 des fein zerriebenen und gut getrockneten Braunstein abgewogen, mit HCl übergossen; zur erwärmten Mischung wird titrirte Eisenlösung im Ueberschuss zugelassen, und diese mit Chamäleonlösung, welche ebenfalls im Aequivalent gestellt ist (vide: Chlorbestimmung), zurücktitrirt, bis die Mischung bleibend roth gefärbt erscheint. Die Rechnung ist jetzt einfach. Waren z. B. anfangs verbraucht 160 cc Eisenlösung zurücktitrirt mit 25 cc Chamäleonlösung, also in Wirklichkeit 135 cc Eisenlösung, so ist 135 . 0,00435 = 0,58725. Es würden in diesem Falle in 1,0 Braunstein 0,58 MnO_2, mithin 58 %, enthalten sein. Auch durch Bestimmung der Jodmenge, welche durch das beim Lösen des MnO_2 in HCl entstehende Cl aus einer Lösung von bekanntem Gehalt abgeschieden wird, kann die Menge des reinen MnO_2 im Braunstein berechnet werden. Fresenius und Will bestimmen den Gehalt an MnO_2 aus dem Verlust der Kohlensäure,

welcher beim Erhitzen von MnO_2, SH_2O_4 und Oxalsäurelösung wahrgenommen wird:



$$\underset{87}{MnO_2} + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O$$



$$C_2H_2O_4,\ 2H_2O + O = 3(H_2O) + \underset{88}{2(CO_2)}$$

Bunsen erwärmt Braunstein mit HCl, und fängt das ausscheidende Chlor in Jodkaliumlösung auf; das hier ausgeschiedene Jod bestimmt er nach seiner Methode (vide Jod!).

Manganum chloratum Mn_2Cl_4.

Manganochlorid. Manganchlorür.

Gewinnung: Das Manganchlorür wird erhalten durch Schmelzen von gleichen Theilen Pyrolusit und Salmiak, Ausziehen der Schmelze und Krystallisirenlassen oder durch Lösen von Braunstein in Salzsäure und Krystallisirenlassen.

Eigenschaften: Längliche, vierseitige, rosenrothe Tafeln, nicht flüchtig, leicht löslich in Wasser und Weingeist; NH_4HS fällt wässrige Lösungen fleischfarben; $NAgO_3$ auch bei grösster Verdünnung, weisskäsig.

Prüfung auf fremde Metalle: die wässrige Lösung darf durch H_2S nicht schwarz gefällt werden;
„ auf Ba, Ca: SH_2O_4 darf die Lösung nicht weiss fällen;
„ auf fremde Salze: beim Lösen in Weingeist darf kein Rückstand bleiben.

Manganum carbonicum $Mn_2(CO_3)_2$.

Manganocarbonat.

Gewinnung: Natürlich, krystallisirt, als Manganspath; als basisches Salz durch Fällung einer Manganchlorürlösung durch CNa_2O_3, und Trocknen des Niederschlages.

Eigenschaften: Weisses, an der Luft sich röthendes Pulver, welches unter CO_2-Entwickelung in verdünnter Essigsäure löslich ist zu

Manganum aceticum $Mn_2(C_2H_4O_2)_2$

Manganoacetat

und in verdünnter Baldriansäure zu

Manganum valerianicum $Mn_2(C_5H_9O_2)_2$

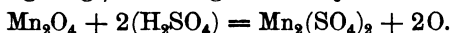
Manganovalerianat

gelöst wird.

Manganum sulfuricum $Mn_2(SO_4)_2$, $14H_2O$.

Manganosulfat. Manganvitriol.

Gewinnung: Braunstein wird mit Schwefelsäure erhitzt; die Masse wird ausgelaugt, die Lauge zum Krystallisiren hingestellt:



$$Mn_2O_4 + 2(H_2SO_4) = Mn_2(SO_4)_2 + 2O.$$

Eigenschaften: Rosenrothe, durchsichtige Krystalle, isomorph mit dem Eisenvitriol. — Dieser Satz vermag in verschiedenen Systemen zu krystallisiren. Nur diejenigen Krystalle, welche in einer unter 6° liegenden Temperatur entstehen, sind mit dem Eisenvitriol isomorph; die bis 20° sich abscheidenden Krystalle enthalten 10 Mol. Krystallwasser, sind mit dem Kupfervitriol isomorph und gehören dem triklinischen System an; die bei 30° entstehenden Krystalle enthalten 8 Mol. Krystallwasser und bilden rhombische Prismen. Mit schwefelsauren Alkalien werden Doppelsalze (falsche Alaune) gebildet.

Prüfung auf Eisen und fremde Metalle überhaupt: eine mit einigen Tropfen Salzsäure und Chlorwasser erwärmte Lösung (1 : 20) darf weder durch Rhodankalium roth gefärbt, noch durch H_2S wasser sichtlich verändert werden;

„ auf Zink: eine mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerte Lösung von gleichen Theilen des Salzes und essigsaurem Natrium in der zehnfachen Menge Wasser darf durch H_2S wasser nicht getrübt werden;

„ auf Alkalien und Erdsalze: eine durch Fällen mit kohlensaurem Ammon vom Mangan befreite Lösung darf beim Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen;

„ auf Gehalt an Krystallwasser: das Salz darf bei leichtem Glühen nicht mehr als ein Drittel seines Gewichts verlieren.

Zink.

$\overset{''}{Zn} = 65$ (Aequivalentgewicht 32,5).

Vorkommen: Nie gediegen; vererzt im Galmey (Zinkspath $CZnO_3$), Kieselzinkerz (Zinkglas, $SiZn_2O_4$, ZnH_2O_2), Zinkblüthe ($CZnO_3$, $2(ZnH_2O_2)$, Zinkblende (ZnS).

Gewinnung: Vorzugsweise durch Reduction des geglühten und gemahlenen Galmey mit Kohle, und Reinigung durch fractionirte Destillation.

Eigenschaften: Bläulich weisses, glänzendes Metall von krystallinischem Bruche, welches bei 100° dehnbar, (Zinkblech) bei 150° spröde, (Zincum pulveratum) über 500° flüchtig ist; an der Luft erhitzt, verbrennt es unter bedeutender Lichtentwickelung zu Oxyd;

es ist leicht oxydirbar an der Oberfläche, die so das Innere vor weiterer Oxydation schützt; Wasser wird in der Glühhitze zersetzt; in HCl, SH_2O_4, sowie in NaHO und KaHO lösung (kochend) ist es löslich unter Entwickelung von Wasserstoff; spec. Gew. 7,1. — Das Zink fällt die meisten Metalle aus ihren Lösungen. Zinksalze geben, vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt (mit der inneren Flamme), einen weissen, in der Hitze gelben Beschlag, welcher, mit Kobaltnitratlösung betupft und geglüht, grün wird. Essigsauere Lösungen werden durch H_2S gefällt, andere sauere Lösungen nur nach Zusatz von Alkaliacetat; ebenso verhält sich NH_4HS. Alkalihydroxyde fällt Zinkhydroxyd aus, die Alkalicarbonate fällen basische Zinkcarbonate aus, welche in NH_4Cl löslich sind.

Prüfung auf As: die verdünnte schwefelsaure Lösung darf im Marsh'schen Apparate kein AsH_3 entwickeln,

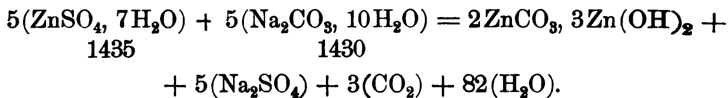
" auf Pb: die verdünnte salzsaure Lösung darf durch SH_2O_4 nicht gefällt werden,

" auf Cd: H_2S darf die verdünnte salzsaure Lösung nicht gelb fällen.

Zincum oxydatum ZnO.

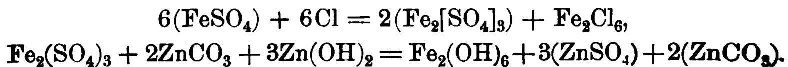
Zinkoxyd.

Gewinnung: Das gewöhnliche Zinkoxyd (Zinkweiss) wird fabrikmässig gewonnen durch Verbrennen des Metalles unter Zutritt der Luft in passend construirten Apparaten. Das reine Zinkoxyd wird durch Glühen des basisch kohlensauren Zinkes erhalten. Man erhält das letztere durch Fällung einer schwefelsauren Zinklösung durch reine Soda und fleissiges Auswaschen des gesammelten Niederschlages:



$$\underset{1435}{5(ZnSO_4, 7H_2O)} + \underset{1430}{5(Na_2CO_3, 10H_2O)} = 2ZnCO_3, 3Zn(OH)_2 + $$
$$+ 5(Na_2SO_4) + 3(CO_2) + 82(H_2O).$$

Die Lösungen müssen kochend heiss vermischt werden, die Zinklösung wird der Sodalösung zugegossen, sehr allmälig und unter fleissigem Umrühren. Man wendet, um langwierige Manipulationen zu sparen, chemisch reine Ingredienzien an. Hat man eisenfreies Zinksulfat nicht zur Hand, muss das Eisen, welches das Präparat gelb färben würde, entfernt werden. Dies geschieht, indem man es durch eingesetzte Zinkstäbe ausfällt, oder das vorhandene Oxydul durch Einleiten von Chlor in Oxyd überführt und dieses mit etwas, zu diesem Zweck ausgefälltes, Zinkcarbonat abscheidet.



$$6(FeSO_4) + 6Cl = 2(Fe_2[SO_4]_3) + Fe_2Cl_6,$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + 2ZnCO_3 + 3Zn(OH)_2 = Fe_2(OH)_6 + 3(ZnSO_4) + 2(ZnCO_3).$$

Kupfer und Arsen können durch H_2S aus saurer Lösung gefällt werden. — Das Glühen des getrockneten basisch-kohlensauren Zinkes muss so lange geschehen, bis eine herausgenommene Probe beim Uebergiessen mit Säure keine Kohlensäure mehr entwickelt.

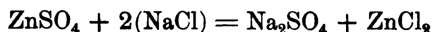
Eigenschaften: Weisses, beim Glühen gelb werdendes, in kohlensaurem Ammon und allen Säuren leicht lösliches Pulver, welches aus einer verdünnten sauren Lösung durch Aetzalkali gefällt, bei grösserem Alkalizusatz aber wieder gelöst wird (Oxydhydrat); Rückstand würde auf fremde Beimengungen schliessen lassen.

Prüfung (des reinen Zinkoxydes) auf CO_2: beim Auflösen in Säuren darf kein Brausen stattfinden,
„ auf Cl: mit Wasser gekocht, darf das Filtrat durch $NAgO_3$ nicht getrübt werden,
„ auf SH_2O_4: ebensowenig durch $BaCl_2$,
„ auf fremde Salze insgemein: dasselbe Filtrat muss neutral reagiren und darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen,
„ auf Ca, Mg Al: die essigsaure Lösung darf durch überschüssiges Aetzammon nicht gefällt werden,
„ auf Metalle: die verdünnte salzsaure Lösung darf durch H_2S nicht gefällt werden;
„ auf Fe: die mit NH_4HO und NH_4HS versetzte Lösung darf keinen dunkel gefärbten Niederschlag erzeugen;
„ auf das gewöhnliche ZnO; 0,2 g in 2 g verdünnter Essigsäure gelöst, darf auf Zufügen von einigen Tropfen KaJlösung nicht gelb gefällt werden ($^1/_2$ % Pb erlaubt; Reaction tritt bei Anwesenheit von 1 % ein).

Zincum chloratum $ZnCl_2$.

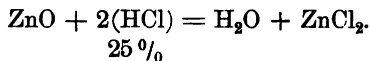
Zinkchlorid.

Gewinnung: Entweder durch Sublimation eines Gemisches von Zinksulfat und Kochsalz



$$ZnSO_4 + 2(NaCl) = Na_2SO_4 + ZnCl_2$$

oder durch Auflösen von Zink, Zinkoxyd oder Carbonat in Salzsäure und Eindampfen:



$$\underset{81}{ZnO} + \underset{\substack{25\,\% \\ 292}}{2(HCl)} = H_2O + ZnCl_2.$$

Etwa vorhandenes Eisen wird durch eingestellte Zinkstäbe ausgefällt; die durch Glas oder Asbest filtrirte Lösung wird bei mässiger Hitze (um Zersetzung zu verhüten) eingedampft und zerrieben schnell in trockene warme Gefässe gefüllt, oder geschmolzen

(allein oder mit Kalisalpeter) und in Formen ausgegossen. — Wird im Grossen auch durch Auflösen von Zinkblende in HCl erhalten; in die Lösung wird Cl geleitet, Fe_2Cl_6 durch ZnO ausgefällt; Blei wird durch Zinkplatten ausgefällt.

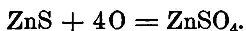
Eigenschaften: Weisses, sehr hygroscopisches, in grosser Hitze flüchtiges Pulver, welches in gleichen Theilen Wasser, unter Zusatz von etwas Salzsäure, klar löslich ist; die wässrige Lösung darf durch Weingeist nicht getrübt werden.

Prüfung: Wie Zincum oxydatum.

Zincum sulfuricum $ZnSO_4, 7H_2O$.

Zinksulfat.

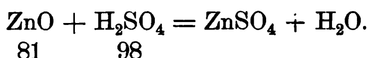
Gewinnung: Der rohe Zinkvitriol wird hüttenmännisch durch Rösten der Zinkblende, Auslaugen des Röstrückstandes, und Auskrystallisirenlassen gewonnen.



$$ZnS + 4O = ZnSO_4.$$

Der rohe, meist Eisen, Mangan, Kupfer, Blei, auch die schwefelsauren Salze der, die Erze begleitenden, Gangart enthaltende Vitriol wird in seinem Krystallwasser geschmolzen, in Fässer gegossen, und enthält dann nicht mehr 7 Atome Wasser.

Das reine Zinksulfat erhält man durch Auflösen von Zinkoxyd oder Zinkmetall in Schwefelsäure und Krystallisirenlassen.



$$\underset{81}{ZnO} + \underset{98}{H_2SO_4} = ZnSO_4 + H_2O.$$

Man trägt Sorge, dass stets Zn im Ueberschuss vorhanden sei, weil dieses die Mehrzahl der fremden Metalle, zumal aus kochend heissen Lösungen, abscheidet. Fe, Mn und Co werden durch Einleiten von Cl in Chloride verwandelt und durch frisch gefälltes Hydroxyd ausgefällt.

Zur Erzielung kleiner Krystalle ist es nothwendig, die zur Krystallisation gestellte Lösung öfters umzurühren.

Eigenschaften: Farblose, prismatische, mit Bittersalz isomorphe, an trockner Luft verwitternde Krystalle, welche fast nicht löslich in Weingeist, in gleichen Theilen Wasser aber zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löslich sind, verlieren beim Schmelzen ihr Krystallwasser und werden, mit Kobaltlösung befeuchtet, vor dem Löthrohr grün gefärbt.

Prüfung auf Cl: die wässrige Lösung (1:20) darf durch $AgNO_3$ nicht getrübt werden;

" auf Fe: mit Chlorwasser und HCl vermischt, darf Rhodankalium keine Röthung bewirken, auch H_2S Nichts fällen;

Prüfung auf Mg und Erdsalze: 1 g mit 10 cc H_2O und 5 cc NH_4HO vermischt, gebe eine klare Lösung, welche durch Natriumphosphat nicht verändert werde, auf Zusatz von H_2S aber einen weissen Niederschlag gebe; das Filtrat darf beim Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen;

„ auf Ammonverbindungen: mit Natronlauge erhitzt, darf Ammon nicht entwickelt werden.

Zincum nitricum $Zn(NO_3)_2$, $6H_2O$.

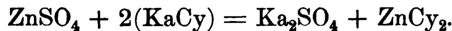
Zinknitrat.

Gewinnung: Zink wird in gleichen Theilen Salpetersäure und Wasser heiss gelöst, so dass jenes stets im Ueberschuss vorhanden bleibt, damit beim Eindampfen basisch-salpetersaures Zink entstehe, welches bestimmt ist, vorhandenes Eisen auszufällen. Von Neuem mit heissem Wasser aufgenommen, wird vom ausgefällten Eisenoxydhydrat abfiltrirt und bis zum Salzhäutchen eingedampft. Die Salzmasse wird nun auf Glasplatten getrocknet und in ihrem Krystallwasser geschmolzen, und wird entweder mit Waizenmehl zur Paste, oder mit Chlorzink zu Stängelchen geformt. (Latour.)

Zincum cyanatum $ZnCy_2$.

Zinkcyanid.

Gewinnung: Man erhält dieses höchst giftige Präparat durch Zersetzung einer essigsauren oder schwefelsauren Zinklösung durch Cyankaliumlösung:



$$ZnSO_4 + 2(KaCy) = Ka_2SO_4 + ZnCy_2.$$

Der Niederschlag wird zwischen Fliesspapier ohne Anwendung von Wärme getrocknet.

Eigenschaften: Weisses, in Wasser und Weingeist unlösliches, in Säuren unter Entwickelung von Blausäure lösliches Pulver.

Prüfung auf Ka: nachdem aus saurer Lösung Zink ausgefällt, darf $PlCl_4$ keinen Niederschlag im concentrirten Filtrat geben,

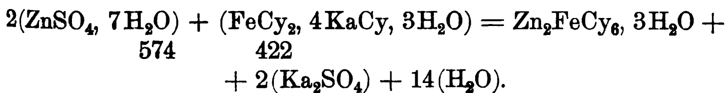
„ auf Fe: eine durch KaHO bewirkte wässrige Lösung darf beim Uebersättigen mit HCl nicht blau gefällt werden.

Aufbewahrung: Sehr vorsichtig, bei den directen Giften.

Zincum ferrocyanatum $FeCy_2$, $2ZnCy_2 + 3H_2O$.

Ferrocyanzink.

Gewinnung: Zinkvitriollösung (8 + 180) wird durch Ferrocyankaliumlösung (6 + 10) gefällt, der Niederschlag getrocknet und gewaschen:



$$\underset{574}{2(ZnSO_4, 7H_2O)} + \underset{422}{(FeCy_2, 4KaCy, 3H_2O)} = Zn_2FeCy_6, 3H_2O + 2(Ka_2SO_4) + 14(H_2O).$$

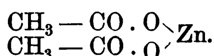
Eigenschaften: Weisses, geruchloses, in H_2O, NH_4HO und verdünnten Säuren unlösliches Pulver, welches beim Glühen einen Rückstand hinterlässt, der in HCl gelöst, durch gelbes Blutlaugensalz blau gefällt wird.

Prüfung auf Verunreinigungen: beim Lösen mit KaHO in Wasser darf kein Rückstand bleiben.

Nicht giftig, aber obsolet.

Zincum aceticum $(C_2H_3O_2)_2Zn$, $2H_2O$.

Zinkacetat.



$$\begin{matrix} CH_3 - CO . O \\ CH_3 - CO . O \end{matrix} \Big\rangle Zn.$$

Gewinnung: Blei- und eisenfreies Zinkoxyd wird in erwärmter Essigsäure, unter Einstellung eines Zinkstäbchens behufs Ausscheidung fremder Metalle gelöst, filtrirt und zur Krystallisation gebracht.



$$ZnO + 2(C_2H_4O_2) + H_2O = (C_2H_3O_2)_2Zn, 2H_2O.$$
$$81 \quad 30\,\% = 400$$

Eigenschaften: Farblose, schuppenartige, wallrathähnliche Krystalle, welche in Weingeist, in 3 Theilen kaltem, 1,5 Theilen heissem Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löslich sind. Die schwachsaure Lösung wird durch KaHO gefällt; überschüssiges KaHO löst jedoch den Niederschlag wieder, und lässt ihn endlich auf Zusatz von H_2S wieder fallen.

Prüfung auf Metalle: die wässrige Lösung (1:10) muss durch H_2S oder Ferrocyankalium rein weiss gefällt werden; das Filtrat darf bei Abdampfen keinen Rückstand hinterlassen;

" auf Mg: die mit überschüssigem Ammoncarbonat versetzte wässrige Lösung darf auf Zusatz von PH_3O_4 nicht getrübt werden.

Zincum valerianicum $(C_5H_9O_2)_2Zn$, $2H_2O$.

Zinkvalerianat.

Gewinnung: Man löst frisch gefälltes, reines, basisch kohlensaures Zink in mit Weingeist verdünnter Baldriansäure, dampft nach dem Filtriren bei mässiger Temperatur ein und hebt die auf der Oberfläche sich bildenden Schuppen successive ab, um sie zwischen Fliesspapier zu trocknen. — Auch kann man baldriansaure Ammoniumlösung durch Zinkacetat fällen.

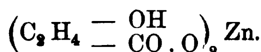
Eigenschaften: Weisse, wallrathähnliche, nach Baldriansäure riechende Krystalle, welche in 90 Theilen Wasser, viel leichter in Weingeist löslich und, bei Abschluss der Luft, unzersetzt

destillirbar sind; mit etwas Wasser angerührt, wird auf Zusatz von HCl Baldriansäure abgeschieden. Sie verlieren beim Trocknen im Wasserbade ihr Krystallwasser.

Prüfung auf allgemeine Verunreinigungen: beim Lösen in überschüssigem NH_4HO darf kein Rückstand bleiben,
" auf SH_2O_4 und Ox: die ammoniakalische Lösung darf durch $BaCl_2$ nicht gefällt werden,
" auf Ca, Mg: ebensowenig durch phosphorsaures Natrium,
" auf Gehalt an Baldriansäure: beim Glühen sollen 30 % Zinkoxyd zurückbleiben (krystallwasserhaltiges Salz hinterlässt nur 26,7 %).

Zincum lacticum $(C_3H_5O_3)_2Zn, 3H_2O$.

Zinklactat.



$$\left(C_2H_4 \begin{matrix} -OH \\ -CO.O \end{matrix}\right)_2 Zn.$$

Gewinnung: Man löst frisch gefälltes basisch-kohlensaures Zink in Milchsäure und bringt nach dem Filtriren zur Krystallisation, oder stellt es direct dar, indem man Milchzucker in Molken löst, die Lösung der Gährung überlässt und die sich bildende Säure durch successiven Zusatz von reinem Zinkoxyd abstumpft, schliesslich, nach geringem Ansäuren mit Salzsäure aufkocht, und die aus der heiss colirten Flüssigkeit entstehenden Krystalle durch Umkrystallisiren reinigt. — Eine andere Methode ist die Bereitung des Zinklactat durch Zersetzung des milchsauren Calcium, welches ebenfalls durch Gährung erhalten wird. Man unterwirft Rohrzucker unter Zusatz von Weinsäure, und in saurer Milch vertheiltem, altem Käse und Kreide der Gährung, reinigt das gebildete milchsaure Calcium durch Umkrystallisation und zersetzt es durch berechnete Mengen Schwefelsäure; die vom schwefelsauren Calcium abfiltrirte Milchsäurelösung wird durch frisch gefälltes basisch-kohlensaures Zink heiss gesättigt uud zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften: Weisse, glänzende Nadeln oder Krusten, welche zerrieben ein rein weisses Pulver geben, welches unlöslich in Weingeist, löslich in 60 Theilen kaltem, in 6 Theilen heissem Wasser zu einer adstringirenden, nicht bitteren, sauer reagirenden Flüssigkeit ist, bei 200° kein Krystallwasser verliert und bis 210°, ohne zersetzt zu werden, erhitzt werden kann. Aus der wässrigen Lösung wird Zn durch H_2S völlig abgeschieden.

Prüfung auf fremde organische Beimischungen: das Salz darf durch SH_2O_4 nicht geschwärzt werden;
" auf Fleischmilchsäure: das Salz darf in nicht weniger, als in 60 Theilen kaltem Wasser löslich sein; (Rückstand würde auch aus mechanischen Verunreinigungen bestehen können);

Prüfung auf Metalle: die wässrige Lösung darf durch H_2S nicht gefärbt gefällt werden;

„ auf SH_2O_4 und Cl: sie darf auch weder durch $BaCl_2$, noch durch $NAgO_3$,

„ auf fremde organische Säuren: oder durch Bleizucker getrübt werden;

„ auf Ca, Mg: die mit Ammoncarbonat in Ueberschuss versetzte, klare Flüssigkeit darf durch PNa_3O_4 nicht getrübt werden.

Zincum salicylicum $(C_7H_5O_3)_2Zn, 3H_2O$.

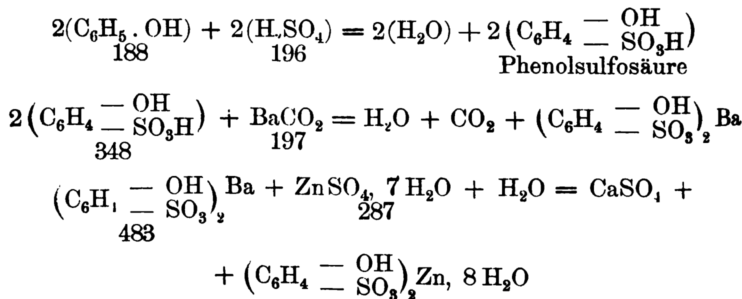
Zinksalicylat.

Gewinnung und Eigenschaften: In mit heissem Wasser umgerührte Salicylsäure wird in Wasser zertheiltes ZnO eingetragen, soviel als gelöst wird. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich weisse, seidenglänzende Nadeln ab, welche in 20 Th. Wasser von 20°, auch in Alkohol und in Aether löslich sind. Aus concentrirter wässriger Lösung scheidet sich basisches Salz mit doppeltem Zngehalt ab.

Zincum sulfo-carbolicum (phenolicum) $\left(C_6H_4 {-OH \atop -SO_3}\right)_2Zn, 8H_2O$.

Zinkphenolsulfat.

Gewinnung: Man erhält es entweder durch Sättigen frisch bereiteter Carbolschwefelsäure (100 Theile reine Carbolsäure werden mit 120 Theilen reiner Schwefelsäure digerirt, bis die homogene Masse beim Erkalten erstarrt) mit reinem Zinkoxyd, Einengen des Filtrates auf die Hälfte, Abscheidung des durch freie Schwefelsäure gebildeten schwefelsauren Zink durch Schütteln mit Weingeist (10 Volumina) und Eindampfen des Filtrates; oder, man sättigt Carbolschwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, filtrirt vom schwefelsauren Baryt ab und zersetzt das Filtrat mit Zinksulfatlösung; das Filtrat wird zur Krystallisation gebracht:



$$\underset{188}{2(C_6H_5.OH)} + \underset{196}{2(H_2SO_4)} = 2(H_2O) + 2\underset{\text{Phenolsulfosäure}}{\left(C_6H_4 {-OH \atop -SO_3H}\right)}$$

$$\underset{348}{2\left(C_6H_4 {-OH \atop -SO_3H}\right)} + \underset{197}{BaCO_2} = H_2O + CO_2 + \left(C_6H_4 {-OH \atop -SO_3}\right)_2 Ba$$

$$\underset{483}{\left(C_6H_4 {-OH \atop -SO_3}\right)_2 Ba} + \underset{287}{ZnSO_4, 7H_2O} + H_2O = CaSO_4 +$$

$$+ \left(C_6H_4 {-OH \atop -SO_3}\right)_2 Zn, 8H_2O$$

Eigenschaften: Farblose, rhombische Säulen oder Tafeln, schwach nach Carbolsäure riechend, in 2 Th. Wasser und 5 Th. Weingeist löslich; die Lösung wird durch $FeCl_6$ violett gefärbt. Die Krystalle verlieren bei 100° 6 Mol. H_2O, bei 125° den Rest; bei weiterem Erhitzen wird SO_2 und Phenol abgegeben. Der durch H_2S vom Zn befreite Lösung krystallisirt beim Eindampfen Parasulfophenolsäure aus.

Prüfung: auf allgemeine Verunreinigungen: die Lösung, mit NH_4HS ausgefällt, muss ein Filtrat geben, welches durch $(NH_4)_2CO_3$ nicht gefällt werden darf;

„ auf richtigen Gehalt: beim Glühen sollen 15% ZnO zurückbleiben.

Aufbewahrung: Alle Zinkpräparate müssen vorsichtig, das Cyanzink bei den directen Giften, das sulfocarbolsaure Zink vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Cadmium,

entdeckt 1818 von Stromeyer und von Hermann.

$\ddot{C}d$ = 112 (Aequivalentgewicht 56).

Vorkommen: Gemeinschaftlich mit Zink im Galmey und andern Zinkerzen.

Gewinnung: Durch Destillation des cadmiumhaltigen Zinkes bei möglichst niederer Temperatur, oder durch Reduction des Cadmiumoxydes.

Eigenschaften: Dem Zink sehr ähnliches Metall, welches jedoch leichter flüchtig ist, als Zink, von verdünnten Säuren langsam, von NHO_3 leicht, unter heftiger Reaction, gelöst wird. Die Lösungen werden durch NH_4HO gefällt, der Niederschlag ist im Ueberschuss von NH_4HO wieder löslich; die durch andere Aetzalkalien hervorgebrachten Niederschläge sind nicht löslich im Ueberschuss; H_2S und NH_4HS fällen gelbes CdS. Spec. Gew. 8,6.

Cadmium oxydatum CdO.

Das Oxyd wird erhalten durch Verbrennen des Metalls bei Zutritt der Luft, durch Glühen des kohlensauren oder des salpetersauren Salzes. Braunes Pulver, in Mineralsäuren leicht löslich.

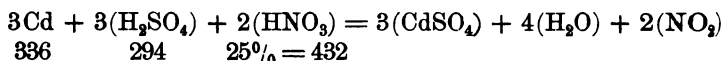
Cadmium carbonicum $CdCO_3$.

Kohlensaure Alkalien fällen aus Cadmiumsalzlösungen das Carbonat als weissen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen, in NH_4Cl und in KaCy löslichen Niederschlag.

Cadmium sulfuricum $3(CdSO_4), 8H_2O$.

Cadmiumsulfat.

Gewinnung: Man löst reines Metall in Schwefelsäure, unter Zusatz von NHO_3 behufs leichterer Oxydation resp. Lösung:



$$3Cd + 3(H_2SO_4) + 2(HNO_3) = 3(CdSO_4) + 4(H_2O) + 2(NO_2)$$
$$336 \quad 294 \quad 25\% = 432$$

Die Verhältnisse sind aus den Zahlen ersichtlich; oder man löst unreines Metall in Königswasser, fällt die verdünnte Lösung mit Soda, wäscht gut aus, löst den Niederschlag in verdünnter SH_2O_4 und lässt krystallisiren.

Eigenschaften: Durchsichtige, farblose, rhombische Tafeln, welche an der Luft verwittern, bei 100° 5 Mol. H_2O abgeben, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist sind.

Prüfung auf Metalle: eine schwach salzsaure Lösung muss durch H_2S rein gelb gefällt werden, und darf der Niederschlag in NH_4HO nicht löslich sein (As);

„ auf Zn: das Filtrat darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen, auch durch NH_4HS nicht gefällt werden.

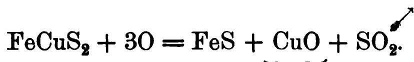
Aufbewahrung: Wie Zincum sulfuricum.

Kupfer.

$\overset{\prime\prime}{Cu} = 63,4$ (Aequivalentgewicht 31,7).

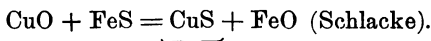
Vorkommen: Gediegen (in centnerschweren Klumpen, am Lake superior in Nordamerika); vererzt im Rothkupfererz (Oxydul) und in Kupferschwärze (Oxyd); ferner im Kupferglanz (Cu_2S), im Kupferkies (Cu_2S, Fe_2S_3), und im Buntkupfererz [$3(Cu_2S), Fe_2S_3$)]; sodann im Malachit und Kupferlasur (als basisch kohlensaures Kupfer), in den Fahlerzen und vielen andern Mineralien.

Gewinnung: Die Gewinnung des Kupfers geschieht gewöhnlich aus den Kiesen in mehreren, auf einander folgenden Processen. Die Erze werden zunächst an der Luft geröstet:



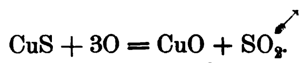
$$FeCuS_2 + 3O = FeS + \underbrace{CuO} + SO_2 \nearrow.$$

Die gepochte Masse wird mit quarzhaltigen Zuschlägen geschmolzen, wobei das durch Reduction des Schwefeleisens entstandene Eisenoxydul verkieselt wird und in die Schlacke geht, während ein kupferreicheres Schwefelkupfer erhalten wird:



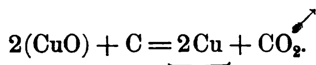
$$CuO + FeS = \underbrace{CuS} + FeO \text{ (Schlacke).}$$

Das so gewonnene Schwefelkupfer (der Kupferstein mit 30 bis 35 % Cu) wird mehrmals an der Luft geröstet:



$$CuS + 3O = \underbrace{CuO} + SO_2\nearrow.$$

Das so entstandene Kupferoxyd wird mit Kohle und Zuschlag geschmolzen.



$$2(CuO) + C = \underbrace{2Cu} + CO_2\nearrow.$$

Das so gewonnene Schwarzkupfer wird durch längeres Schmelzen bei Zutritt der Luft gar gemacht (Schwefel verbrennt zu SO_2, Metalloxyde gehen in die Schlacke) und die erkaltenden Oberflächen werden in Scheiben heruntergerissen (Rosettekupfer). Es enthält so immer noch fremde Metalle, Pb, Ag, Fe, Ni, As, ferner C, S und Kupferoxydul. — Reiner als das so gewonnene Kupfer ist das, kupfersulfathaltigen Grubenwässern durch Einstellen von Eisenstäben ausgefällte, (Çement-) Kupfer. Chemisch reines Kupfer erhält man durch Glühen des reinen basisch-kohlensauren Kupfers, durch Reduction des reinen Kupferoxydes mittelst Wasserstoff oder durch galvanische Ausfällung einer Kupfersalzlösung.

Eigenschaften: Rothes, glänzendes, dehnbares Metall, welches in der Weissglühhitze siedet und mit grünem Licht zu Oxyd verbrennt; schmelzendes Kupfer absorbirt Sauerstoff aus der Luft und giebt ihn beim Erkalten wieder ab (Kupferschmiede); beim mässigen Erhitzen an der Luft wird es von einer schwarzen Oxydschicht überzogen, welche beim Hämmern abspringt, (Hammerschlag); an feuchter Luft wird es von einer grünen Schicht von basisch-kohlensaurem, ammoniakhaltigem Kupfer überzogen (fälschlich Grünspan genannt); Wasser und verdünnte Säuren werden durch Kupfer nicht zersetzt, mit Ausnahme der Salpetersäure, welche Kupfer leicht unter Entwickelung von NO_2 löst. Heisse conc. H_2SO_4 löst Kupfer ebenfalls. Spec. Gew. 8,9.

Das Kupfer ist zweiwerthig. Während jedoch in den Oxydverbindungen nur ein zweiwerthiges Atom im Molekül wirkt, sind in den Oxydulverbindungen zwei einwerthige Atome vorhanden, so dass hier eine Spaltung des Atoms angenommen werden muss: ($\overset{''}{Cu}O$, Oxyd und $\overset{'}{Cu}_2O$, Oxydul), man kann auch annehmen, dass die zwei zweiwerthigen Atome mit je einer Werthigkeit unter einander verbunden sind und somit noch zwei übrig haben zur Wirkung nach Aussen; es erscheint hier das Kupfer zwei- und einatomig. Schliesst man jedoch die Möglichkeit der Existenz eines einatomigen

Moleküls aus, so würden die Formeln zu verändern sein ($\overset{''''}{Cu}O_2$ und $\overset{''}{Cu}O$); man würde das Kupfer als vier- und zweiwerthig wirksam zu betrachten, und an eine Verdoppelung des Atoms zu denken haben. Da jedoch, unter Berücksichtigung der specifischen Wärme, das Atomgewicht für Kupfer mit 63,4 und nicht mit 126,8 bestimmt ist, so muss hier die erstere Anschauungsweise Platz greifen, eine Anschauung, welche sich auch auf Quecksilber und seine Salze ausdehnt. — Die Kupferoxydsalze werden auch Cupriverbindungen, die Oxydulsalze (und die diesen entsprechenden Haloidsalze) Cuproverbindungen genannt.

Kupferverbindungen, mit Soda vermischt, vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, scheiden rothe Metallflitter ab. Die Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme grün gefärbt, in der inneren Flamme rothbraun, undurchsichtig; die Boraxperle erscheint heiss grün, erkaltet blau. H_2S fällt aus Salzlösungen schwarzes CuS, welches in HNO_3 und in KaCy löslich ist. Die Hydroxyde der Alkalimetalle fällen blaues $Cu(OH)_2$, welches in NH_4HO löslich ist; ihre Carbonate fällen basische Kupfercarbonate. Ferrocyankalium fällt braunrothes, in NH_4HO lösliches Ferrocyankupfer. Zink und Eisen schlägt das Kupfer aus seinen Lösungen galvanisch nieder.

Cuprum oxydulatum Cu_2O.

Cuprooxyd.

Rothes Kupferoxydul bildet das Rothkupfererz und entsteht beim Kochen von alkalischer Kupfervitriollösung mit Traubenzucker; es geht beim Glühen in schwarzes Oxyd über; durch Reduction mit Kohle wird reines Kupfer erhalten.

Cuprum oxydatum CuO.

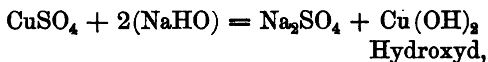
Cuprioxyd.

Gewinnung: Das Kupferoxyd wird erhalten durch Glühen des salpetersauren Salzes:



$$Cu(NO_3)_2 - N_2O_5 = CuO$$

oder durch schwaches Glühen des, einer kochenden Cuprisulfatlösung durch Aetznatron ausgefällten, Niederschlages:



$$CuSO_4 + 2(NaHO) = Na_2SO_4 + \underset{\text{Hydroxyd,}}{Cu(OH)_2}$$



$$Cu(OH)_2 - H_2O = CuO.$$

Das verdünnten Cuprisalzlösungen mit kohlensauren Alkalien ausgefällte bläulich grüne, basische Carbonat geht beim Kochen in

das schwarze Carbonat über, verliert bei längerem Kochen resp. bei schwachem Glühen sämmtliche Kohlensäure und wird zu schwarzem CuO. Man kann daher auch 10 Th. $CuSO_4$ und 15 Th. Na_2CO_3 (kryst.) je für sich in 50 Th. heissem Wasser lösen, unter Umrühren mischen, noch kurze Zeit fort erwärmen, abfiltriren, auswaschen und schwach glühen.

Kommt natürlich als Schwarzkupfererz (N.-Amerika) vor.

Eigenschaften: Schwarzes, mehr oder weniger hygroscopisches Pulver, welches, mit Borax vor der äusseren Löthrohrflamme erhitzt, eine grüne Perle liefert, welche vor der inneren Flamme farblos, beim Erkalten aber zinnoberroth wird. Es wird von NH_4HO zu Kupferoxydammoniak gelöst.

Prüfung auf fremde Salze: mit Wasser geschüttelt, darf das Filtrat beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlassen,

„ auf NHO_3: beim Kochen mit $SFeO_4$ und SH_2O_4 darf keine braune Zone entstehen,

„ auf fremde Metalle und Erden: eine verdünnte schwefelsaure Lösung liefere, nach Ausfällung des Kupfers mit H_2S, ein Filtrat, welches keinen Abdampfrückstand hinterlässt.

Aufbewahrung: Vorsichtig, in sehr gut verschlossenen Gefässen.

Cuprum chloratum Cu_2Cl_2.

Cuprochlorid. Kupferchlorür.

Cuprum bichloratum $CuCl_2$, $2H_2O$.

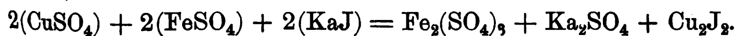
Cuprichlorid. Kupferchlorid.

Gewinnung: Das Kupferchlorid wird erhalten durch Auflösen von Kupfer in Königswasser oder durch Auflösen des Kupferoxydes oder des kohlensauren Salzes in Salzsäure und Krystallisirenlassen; endlich durch Auflösen des trockenen Kupfervitriols in Salzsäure. Aus allen Lösungen krystallisirt das Salz in schönen, blaugrünen Prismen, welche löslich in Wasser und Weingeist sind, und in gut verschlossen Gläsern aufbewahrt werden müssen.

Cuprum jodatum Cu_2J_2.

Cuprojodid. Kupferjodür.

Gewinnung; Das Kupferjodür entsteht bei der Fällung einer Mischung von Kupfer- und Eisenvitriollösung durch Jodkalium als weisses, in Wasser unlösliches Pulver.



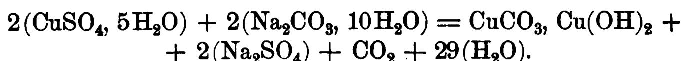
$$2(CuSO_4) + 2(FeSO_4) + 2(KaJ) = Fe_2(SO_4)_3 + Ka_2SO_4 + Cu_2J_2.$$

Das Kupferjodid (Cuprijodid) CuJ_2 ist nicht bekannt.

Cuprum carbonicum basicum $CuCO_3, Cu(OH)_2$.

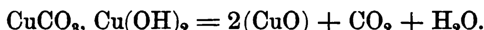
Basisches Cupricarbonat.

Gewinnung: Das basisch kohlensaure Kupfer entsteht als blaugrüner Niederschlag beim Fällen einer warmen Kupfervitriollösung mit Natriumbicarbonat:



$$2(CuSO_4, 5H_2O) + 2(Na_2CO_3, 10H_2O) = CuCO_3, Cu(OH)_2 + \\ + 2(Na_2SO_4) + CO_2 + 29(H_2O).$$

Der getrocknete Niederschlag zerfällt beim Glühen in CO_2 und CuO.



$$CuCO_3, Cu(OH)_2 = 2(CuO) + CO_2 + H_2O.$$

Natürlich vorkommende basische Carbonate sind der Malachit (Mineralgrün) und der Azurit (Kupferlasur, Bergblau).

Prüfung auf Fe: beim Lösen in NH_4HO darf kein brauner Rückstand bleiben;

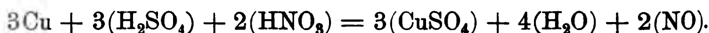
„ auf SH_2O_4: mit Wasser geschüttelt, darf das Filtrat durch $BaCl_2$ nicht gefällt werden.

Cuprum sulfuricum $CuSO_3, 5H_2O$.

Cuprisulfat.

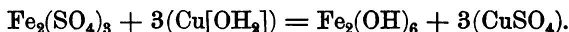
Gewinnung: Der rohe Kupfervitriol wird durch Rösten von Kupfererzen ($Cu_2Fe_2S_4$) und Auslaugen derselben (ein Theil des mit gebildeten $FeSO_4$ wird beim Auskrystallisiren entfernt, ein anderer Theil wird beim Glühen in Oxyd verwandelt und dadurch unlöslich), oder durch Erhitzen von Abfallkupfer (Schiffsplatten etc.) mit Schwefel, Auslaugen und Krystallisirenlassen erhalten.

Das reine Salz wird erhalten durch Lösen des Metalles in bleifreier Schwefelsäure, unter Zusatz von Salpetersäure, Eintrocknen bis zur Entfernung sämmtlicher Salpetersäure, Auflösen, Filtriren und Krystallisirenlassen:



$$3Cu + 3(H_2SO_4) + 2(HNO_3) = 3(CuSO_4) + 4(H_2O) + 2(NO).$$

Etwa vorhandenes Eisen wird durch frisch gefälltes $Cu(OH)_2$ ausgefällt.



$$Fe_2(SO_4)_3 + 3(Cu[OH_2]) = Fe_2(OH)_6 + 3(CuSO_4).$$

Eigenschaften: Rhomboidische, kornblumenblaue, durchscheinende Krystalle, welche an trockner Luft verwittern, beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren, in 3,5 Theilen kaltem, in gleichen Theilen heissem Wasser löslich, in Weingeist unlöslich sind, löslich auch in HCl unter grosser Temperaturerniedrigung. Aus concentrirter HCl lösuug krystallisirt $CuCl_2, 2H_2O$ in grünen Nadeln; dieselbe

Lösung mit Cu digerirt, scheidet auf Zusatz von Wasser Cu_2Cl_2 in weissen, mikroskopischen Krystallen ab. $CuSO_4$ wird beim Erhitzen nach folgender Gleichung zersetzt:



$$2(CuSO_4) = 2CuO,\ SO_3,\ SO_2 \text{ u. } O.$$

Prüfung auf allgemeine Verunreinigungen: die wässrige Lösung muss auf Zusatz von NH_4HO eine klare blaue Färbung annehmen;

„ auf Fe: die mit SH_2O_4 schwach angesäuerte, wässrige Lösung muss, nach Ausfällung des Kupfers mit H_2S, ein Filtrat geben, welches durch NH_4HO und NH_4HS weder schwarz,

„ auf Zn: noch weiss gefällt wird,

„ auf Erden: beim Eindampfen aber keinerlei Rückstand hinterlassen darf.

Cuprum sulfuricum ammoniatum $CuSO_4\ 4NH_3,\ H_2O$.

Cupriammoniumsulfat.

Gewinnung: Man löst (1) $SCuO_4$ in (3) NH_4HO, fällt durch Weingeist und trocknet den Niederschlag ohne Anwendung von Wärme. Es wird hierbei zuerst ein basisches Salz gebildet, welches im Ueberschuss von NH_4HO löslich ist, durch Weingeist aber wieder ausgefällt wird. Beim Erhitzen bis 150° entweichen $4(NH_3)$ und H_2O; es bleibt also $SCuO_4$, $2(NH_3)$. Man würde dieses Salz betrachten können als schwefelsaures Ammon, in welchem zwei H ersetzt sind durch Cu, während im officinellen Salz noch durch Hydratwasser gebundenes Ammoniak vorhanden ist.

Eigenschaften: Krystallinisches, tief dunkelblaues Pulver, welches unter Aushauchung von NH_3 an der Luft verwittert, in 1,5 Theilen Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit löslich ist; die Lösung scheidet bei längerer Aufbewahrung oder auf Zusatz grösserer Mengen Wasser basisches Kupfersulfat ab, löst in frischem Zustande Pflanzenfaser, Inulin, jedoch nicht Stärke. Es verliert bei gelindem Glühen 35,1 %; zurückbleibt $CuSO_4$.

Aufbewahrung: in gut verschlossenen Gefässen.

Cuprum aluminatum.

Kupferalaun.

Gewinnung und Eigenschaften: Schmelzen von gleichen Theilen Kupfervitriol, Salpeter und Alaun, unter Zusatz von Campher und ebensoviel Alaun, gemischt. Die wässrige Lösung des festen, blaugrünen, nach Campher riechenden Präparates kann nicht klar sein und darf auch nicht filtrirt werden.

Nicht mehr officinell.

Cuprum aluminatum in bacillis.

Aetzkupferstifte.

(1) Alaun und (2) Kupfervitriol werden geschmolzen und in Höllensteinformen ausgegossen. — Sehr schöne Aetzstifte werden erhalten durch Zusammenreiben von 4 Th. $CuSO_4$ und 1 Th. Borax und schnelles Austrocknen (Freiwerden von Krystallwasser).

Cuprum nitricum $Cu(NO_3)_2, 3H_2O$.

Cuprinitrat.

Azurblaue, zerfliessliche, tafelförmige Krystalle, welche auch in Weingeist löslich sind und einer Lösung des Metalles in Salpetersäure auskrystallisiren.

Cuprum arsenicosum $CuHAsO_3$.

Cupriarsenit.

Gewinnung: Das arsenigsaure Kupfer (Scheel'sches Grün) wird erhalten durch Fällung einer Lösung von arsenigsaurem Kalium durch Kupfervitriollösung, als hellgrünes, in NH_4HO lösliches Pulver. Es gehört zu den directen Giften und findet nur Anwendung in der Technik.

Arsensaures Kupfer wird erhalten durch Fällung von arsensaurem Alkali mit Kupfervitriollösung.

Cuprum aceticum $(C_2H_3O_2)_2Cu, H_2O$.

Cupriacetat.

$(CH_3 — CO . O)_2Cu$.

Gewinnung: Das neutrale essigsaure Kupfer wird erhalten durch Auflösen des basisch-essigsauren Salzes in verdünnter Essigsäure oder durch Zersetzung von Kupfervitriol durch Bleizucker (Rademacher).

Dem Filtrat krystallisirt das nicht mehr officinelle Präparat in dunkelgrünen Prismen aus.

Eigenschaften: An der Luft verwitternde, in 14 Theilen kaltem, in 5 Theilen heissem Wasser, auch in Weingeist (unter Zusatz von Essigsäure) lösliche Krystalle; beim Erhitzen mit SH_2O_4 entweichen Essigsäuredämpfe.

Prüfung auf basisches Salz: beim Lösen in heissem Wasser darf kein Rückstand bleiben,

„ auf allgemeine Verunreinigungen: beim Lösen in NH_4HO darf kein Rückstand bleiben,

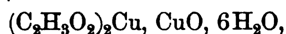
Prüfung auf fremde Metalle: nachdem das Kupfer aus wässriger Lösung durch NaHO völlig ausgefällt ist, darf das Filtrat durch H_2S nicht gefällt werden,

„ auf SH_2O_4: $BaCl_2$ darf die verdünnte Lösung nicht weiss fällen.

Aerugo.

Grünspan.

Der Grünspan ist ein Gemisch von basisch-essigsauren Kupfersalzen. Das im blauen (französischen) Grünspan vorwiegende Acetat ist folgendermassen zusammengesetzt:



$(C_2H_3O_2)_2Cu, CuO, 6H_2O$,

einfach-basisch essigsaures Kupfer,

das im grünen (schwedischen) folgendermassen:



$(C_2H_3O_2)_2Cu, 2CuO, 2H_2O$ nebst $2(C_2H_3O_2)_2Cu, CuO, 6H_2O$,

zweifach basisch essigsaures Kupfer, halbbasisch essigsaures Kupfer.

Man gewinnt den Grünspan fabrikmässig durch Einstellen von alten Schiffsplatten in Weintreber, oder durch Befeuchten der Platten mit schlechtem Essig oder Essigsäuredämpfen und Abkratzen der Krusten.

Der käufliche Grünspan bildet Kugeln oder Kuchen von blauer oder grüner Farbe, ist nur theilweise löslich in Wasser, zum grössten Theil aber löslich in verdünnter Essigsäure, Schwefelsäure, auch in Aetzammonliquor. Aus Milch werden unlösliche Albuminate gefällt, Honig- und Zuckerlösung wandeln das Oxydsalz in Oxydul um. Officinell ist der Grünspan nicht mehr.

Cupriarsenitacetat $(C_2H_3O_2)_2Cu, Cu_3(AsO_3)_2$.

Schweinfurter Grün.

Gewinnung: Dieses technische Präparat wird erhalten durch Kochen von Grünspan mit arseniger Säure (und Wasser), bis die Flüssigkeit entfärbt ist; der schöne grüne Niederschlag wird gesammelt und getrocknet.

Man erkennt die Farbe leicht an der blauen Lösung in NH_4HO und an dem Niederschlag von metallischen Arsen auf blankes Kupfer, welches man in eine erwärmte salzsaure Lösung derselben einstellt.

Aufbewahrung: Sämmtliche Kupferpräparate sind mehr oder weniger giftig und müssen vorsichtig aufbewahrt werden; die Arsen-Kupferverbindungen sollen von Apothekern unter mehrfachem Verschluss gehalten werden.

Blei.

$\overset{''\text{ u. }''''}{\mathrm{Pb}} = 207$ (Aequivalentgewicht 51,75).

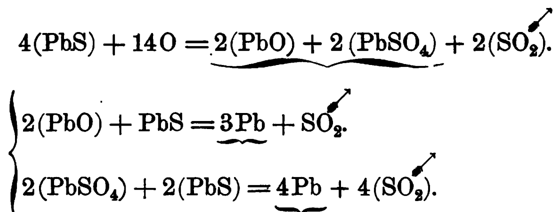
Vorkommen: Selten gediegen, vererzt als Bleiglanz (PbS, Würfel, Tetraeder, Octaeder, auch derb, eingesprengt in alle Formationen); stets silberhaltig; Weissbleierz (Bleispath. rhombisch, auch muschlich, wachsglänzend, Zersetzungsproduct des Bleiglanzes); Vitriolbleierz (rhombisch) Grünbleierz ($P_2Pb_3O_8$, $PbCl_2$, sechsseitige Säulen); Rothbleierz (Chromblei), Gelbbleierz (molybdaensaures Blei); ferner in geringerer Menge im Bournonit, Zinkenit, Jamesonit, Plagionit und vielen anderen Mineralien.

Gewinnung: Man gewinnt Blei meistens aus Bleiglanz, und zwar entweder durch Niederschlagarbeit in Schachtöfen, durch Zusammenschmelzen mit Eisen, Schlacken und Kohle, wobei die Verunreinigungen in die Schlacke gehen und das Erz unten abfliesst.



$$PbS + Fe = FeS + Pb,$$

oder durch den Röstprocess, bei welchem die Erze unter Luftzutritt erhitzt werden und das entstehende Bleioxyd nebst Bleivitriol durch neuen Bleiglanz ersetzt wird:



$$4(PbS) + 14O = 2(PbO) + 2(PbSO_4) + 2(SO_2).$$

$$\begin{cases} 2(PbO) + PbS = 3Pb + SO_2. \\ 2(PbSO_4) + 2(PbS) = 4Pb + 4(SO_2). \end{cases}$$

Das so gewonnene Werkblei wird auf dem Treibheerd abgetrieben; es wird unter Luftzutritt erhitzt. Die sich auf der Oberfläche absetzende, glühende Oxydschicht, welche den grössten Theil fremder Metalle (mit Ausnahme des Silbers) enthält, wird durch Krücken entfernt; sodann wird, unter Anwendung eines Gebläses, weiter erhitzt, bis die ganze Masse oxydirt ist; das Oxyd fliesst theilweise aus einer Seitenöffnung ab, zieht anderntheils in den Ofenbeschlag, während das Silber auf der Heerdsohle zurückbleibt; das Oxyd (die Blei- oder Silberglätte) wird später mit Kohle reducirt (Frischblei). — Chemisch reines Blei wird erhalten durch Glühen des oxalsauren oder salpetersauren Salzes im Kohlentiegel.

Eigenschaften: Bläulich graues, weiches, auf frischem Schnitte glänzendes Metall, welches bei 322° schmilzt, bei Abschluss der Luft in der Weissglühhitze siedet, bei Luftzutritt unter grosser

Lichtentwickelung zu Oxyd verbrennt; es überzieht sich beim Schmelzen mit einer Oxydschicht, die, abgenommen, sich immer wieder erneuert. Spec. Gew. 11,44. Reines lufthaltiges Wasser nimmt mit der Zeit Blei auf, salzhaltiges nicht ($PbSO_4$ und $PbCl_2$ incrustiren die Oberfläche und schützen vor weiterer Einwirkung). Salpetersäure löst Blei leicht, ebenso Essigsäure; verdünnte Salz- und Schwefelsäure sind von geringer Einwirkung, zumal in der Kälte. Aus seinen Lösungen wird das Blei durch metallisches Fe oder Zn galvanisch abgeschieden (Bleibaum). Vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, entsteht ein gelber Beschlag, während (durch die Reductionsflamme) weiche Metallkörner abgeschieden werden. H_2S und NH_4HS fällen aus Bleisalzlösungen schwarzes PbS; H_2SO_4 und schwefelsaure Alkalien fällen weisses $PbSO_4$, welches in Aetzalkalien löslich ist und durch Digestion mit Soda in, in HNO_3 lösliches, Carbonat überzuführen ist. KaJ und $KaCr_2O_7$ geben gelbe charakteristische Niederschläge. Die Hydroxyde der Alkalimetalle fällen im Ueberschuss lösliches Bleihydroxyd ($Pb[HO]_2$). Nur in seinen giftigen Salzen tritt das Blei zweiwerthig auf.

Prüfung auf Cu: die salpetersaure Lösung darf, nachdem Pb durch SH_2O_4 ausgefällt ist, durch NH_4HO nicht blau gefärbt werden;
„ auf Sb: Blei muss völlig löslich in NHO_3 sein; etwaiger Rückstand in heisser HCl gelöst, mit NH_4HO und NH_4HS ausgefällt, von Neuem in verdünnter Säure gelöst, darf durch H_2S nicht orangeroth ausgefällt werden; einfacher im Marsh'schen Apparat nachweisbar;
„ auf Fe: die salpetersaure Lösung darf durch NH_4HO nicht rothbraun gefällt werden.

Sauerstoffverbindungen.

Pb_2O, Suboxyd, Pb_2O, Sesquioxyd,
Pb_2O_2, Oxyd [$=2(PO)$], Pb_2O_4, Hyperoxyd [$=2(PO_2)$].

Lithargyrum PbO.

Bleioxyd. Bleiglätte. Massikot.

Gewinnung: Bleiglätte ist das geschmolzene und feingemahlene Oxyd, wie es bei der Silbergewinnung beim Abtreiben erhalten wird.

Eigenschaften: Schweres, röthlich gelbes Pulver (oder, geschmolzen, zusammenhängende Schüppchen), welches in Salpeter- und in Essigsäure, auch in Aetzalkalilauge löslich ist; vor dem Löthrohr wird es durch Kohle zu Metall reducirt. — Mit NaCl-Lösung digerirt, geht das Oxyd unter Bildung von NaHO in 7 ba-

sisches Chlorblei über, welches geschmolzen und gemahlen, das Kasseler Gelb darstellt ($PbCl_2$, $7PbO$).

Prüfung auf CO_2 und Ziegelmehl etc. etc.: Glätte soll ohne merkliches Aufbrausen bis auf höchstens 1% Rückstand löslich in NHO_3 sein;

„ auf Subcarbonat: der Glühverlust darf höchstens 2% betragen (entsprechend 10% Subcarbonat);

„ auf metall. Blei: mit verdünnter Essigsäure wiederholt gekocht, darf nur ein höchst geringes Quantum desselben zurückbleiben;

„ auf Cu und Fe: wie bei Plumbum.

Minium PbO, P_2O_3.

Bleitetraoxyd. Mennige.

Gewinnung: Beim Erhitzen der Bleiglätte bis dicht vor dem Schmelzen absorbirt sie noch Sauerstoff aus der Luft, wird roth, zu Mennige.

Eigenschaften: Schön rothes, schweres Pulver, welches in Salpetersäure nur zum Theil löslich ist (PbO_2 bleibt ungelöst), bei Zusatz von Oxalsäure oder Zucker durch Reduction des Hyperoxydes aber löslich wird, vor dem Löthrohr auf Kohle reducirt wird.

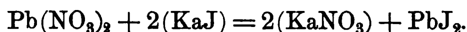
Prüfung auf allgemeine Verunreinigungen: 1 g Mennige, 5 g HNO_3, 5 g H_2O und 0,3 g $\overline{Ox}$ müssen beim Erwärmen eine völlig klare farblose Lösung geben oder dürfen doch nur einen sehr geringen, weissen, 0,01 g nicht überschreitenden Rückstand hinterlassen;

„ auf Cu und Fe: wie bei Plumbum.

Plumbum jodatum PbJ_2.

Bleijodid.

Gewinnung: Bleizuckerlösung oder eine Lösung von Bleinitrat wird (kalt) durch Jodkaliumlösung gefällt:



$$\underset{331}{Pb(NO_3)_2} + \underset{332}{2(KaJ)} = 2(KaNO_3) + PbJ_2.$$

Eigenschaften: Pommeranzgelbes, schweres krystallinisches Pulver, welches unlöslich in Weingeist, löslich in 2300 Theilen kaltem und in 200 Theilen heissem Wasser; einer concentrirten heissen, wässrigen Lösung, krystallisirt es in schönen gelben Blättchen aus. Beim Erhitzen wird es zersetzt unter Ausstossung von Joddämpfen.

Prüfung auf Verunreinigungen: es muss in Aetzkalilauge und in warmer Ammonflüssigkeit ohne Rückstand löslich sein.

Plumbum chloratum $PbCl_2$ und Plumbum bromatum $PbBr_2$

Bleichlorid Bleibromid,

werden mittelst KaCl resp. KaBr in derselben Weise gewonnen, wie das Jodid. Beide krystallisiren heissen wässrigen Lösungen in weissen Nadeln aus.

Cerussa $2PbCO_3$, $Pb(OH)_2$.

Basisches Bleicarbonat. Bleiweiss.

Gewinnung: Natürlich als Weissbleierz (Rhombische Prismen). Die fabrikmässige Darstellung geschieht vorzugsweise nach zwei Methoden. Nach dem Holländischen Verfahren werden gitterförmige oder spirale Bleiplatten in konische Töpfe gestellt, auf deren Boden sich schlechter Essig, saures Bier oder dergl. befindet; die so beschickten, mit Bleiplatten lose verschlossenen Töpfe werden in grosser Anzahl in Dünger- oder Lohhaufen vergraben, deren (durch Verwesung organischer Substanzen und Gährung erzeugte) Kohlensäure, nebst erhöhter Temperatur, das zunächst in den Töpfen gebildete basisch-essigsaure Blei in kohlensaures Blei verwandelt, und durch die, dabei wieder frei werdende, Essigsäure immer neue Mengen basisch-essigsaures Salz in Bleiweiss umzuwandeln vermag. Das so gewonnene Bleiweiss wird durch Maschinen unter Wasser abgerieben.

In Deutschland (Oesterreich) werden Bleibleche in Kästen gestellt, welche Essigsäure und Trester (zur CO_2 entwickelung) enthalten; unter andauernder Erwärmung auf 50^0 wird ausserdem CO_2 von aussen her eingeleitet.

Nach dem Französischen Verfahren wird Bleiglätte in Essigsäure gelöst und die basische Acetatlösung durch imprimirte Kohlensäure gefällt.

Das Englische Verfahren lässt Bleiglätte mit (1 %) Bleizucker und etwas Wasser zwischen Walzen verreiben und schüttet den Brei in Gefässe, welchen, unter fortwährendem Rotiren, Kohlensäure zugeführt wird.

Viele andere Methoden der Bleiweissbereitung sind in England und in Deutschland patentirt und in Anwendung. Das Bleiweiss ist ein Präparat, welches je nach der Concentration der Lösungen und der bei dem Process herrschenden Temperatur verschieden zusammengesetzt ist. Es ist ein basisches Salz, und enthält neben neutralem Carbonat variable Mengen von Hydroxyd. Das chemisch reine neutrale Bleicarbonat erhält man durch Fällung einer salpetersauren Bleilösung mit officinellem kohlensauren Ammon.

Eigenschaften: Schweres, rein weisses Pulver, welches in Wasser unlöslich, löslich in Salpeter- und Essigsäure ist, wobei

Kohlensäure entwickelt wird, und ist vor dem Löthrohr leicht zu reduciren. Spec. Gew. 6,0.

Prüfung auf Gehalt an Carbonat: es soll beim Glühen 85,5—86,5 % PbO hinterlassen;

„ auf allgemeine Verunreinigungen (Schwerspath etc.): völlige Löslichkeit in NHO_3 und in KaHO;

„ auf Fe und Zn: die salpetersaure Lösung darf, nachdem Blei mit Na_2SO_4 vorsichtig ausgefällt und abfiltrirt worden, weder durch H_2S, noch durch NH_4HS gefällt werden;

„ auf Erden: der salpetersauren Lösung wird das Blei mit H_2S ausgefällt; das Filtrat darf durch CNa_2O_3 nicht getrübt werden.

Plumbum nitricum $Pb(NO_3)_2$.

Bleinitrat.

Krystallisirt in farblosen Octaedern aus filtrirten und eingedampften Lösungen von Bleiglätte in Salpetersäure, ist isomorph mit Ba und Sr nitrat.

Plumbum chromicum $PbCrO_4$.

Bleichromat.

Natürlich als Rothbleierz (Monoklinometer), fabrikmässig durch Fällen der Bleinitratlösung durch neutrales Kaliumchromat. (Chromgelb.)

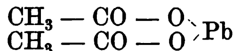
Plumbum chromicum basicum $PbCrO_4$, PbO.

Basisches Bleichromat.

Das Chromroth wird fabrikmässig durch Schmelzen des neutralen Bleichromat mit Salpeter, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Krystallisirenlassen gewonnen.

Plumbum aceticum $(C_2H_3O_2)_2Pb$, $3H_2O$.

Neutrales Bleiacetat.



$$\begin{matrix} CH_3 - CO - O \\ CH_3 - CO - O \end{matrix} \rangle Pb$$

Gewinnung: Der Bleizucker wird fabrikmässig durch Auflösen von Bleiglätte in verdünnter Essigsäure dargestellt und kommt sehr rein in den Handel. Durch Umkrystallisation, unter Zusatz von etwas Essigsäure, ist er ganz rein (bei schnellem Erkalten in kleinen, nadelförmigen Krystallen) zu erhalten.

Eigenschaften: Farblose, durchscheinende Tafeln oder Säulen, welche in 2 Theilen kaltem, in 0,5 heissem Wasser und in 8 Theilen Weingeist löslich sind, in trockener, warmer Luft Essigsäure abgeben (verwittern), aus feuchter Luft Kohlensäure aufnehmen, vor dem Löthrohr auf Kohle leicht reducirbar sind, dabei entzündliche Dämpfe entwickelnd.

Prüfung auf Cu: die Lösung des rohen Salzes darf opalisiren, aber mit Ferrocyankaliumlösung keinen gefärbten Niederschlag geben;

„ auf allgemeine Verunreinigungen: die durch H_2S vom Blei befreite Lösung darf beim Verdunsten keinerlei Rückstand hinterlassen.

Liquor Plumbi subacetici.

Basische Bleiacetatlösung.

Gewinnung: Eine Mischung von (3) Bleizucker und (1) präparirter und von CO_2 befreiter Bleiglätte wird auf dem Dampfbade geschmolzen, mit (10) Wasser geschüttelt und filtrirt. Ein kupferfreies Präparat lässt sich durch Schütteln mit blanken Bleischnitzeln erhalten, welche das Kupfer ausfällen. Die Constitution des gelösten Salzes entspricht der Zusammensetzung des Bleiweiss; es enthält neutrales Bleiacetat neben Bleihydroxyd in variablen Mengen.

Eigenschaften: Farblose, klare, alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche leicht Kohlensäure aus der Luft aufnimmt und trübe wird (Essigsäure ausscheidet und Bleiweiss fällt); ebenso durch hartes Wasser. Spec. Gew. 1,235—1,240. — Das neutrale Acetat vereinigt sich bei entsprechender Behandlung leicht mit Bleioxyd zu basischen Verbindungen.

I. Bleizucker, verwittert, dann geschmolzen, giebt H_2O und Essigsäure ab, und erstarrt zu grossblättrigen Krystallmassen, welche in gleichen Theilen H_2O gelöst, weingeistlösliche Tafeln von der Zusammensetzung $(C_2H_3O_2)_4Pb_2$, $Pb(OH)_2$ liefern

II. Kochende Bleizuckerlösung löst ein gleiches Mol. PbO; die mit dem dreifachen Volumen Weingeist (spec. Gew. 0,816) vermischte Lösung liefert Krystalle von folgender Zusammensetzung $(C_2H_3O_2)_2Pb$, $P(OH)_2$.

III. Kocht man dagegen eine Lösung, welche auf 1 Mol. Bleizucker 2 Mol. PbO enthält, und setzt dem Filtrate Weingeist hinzu, so scheiden sich Nadeln ab: $(C_2H_3O_2)_2Pb$, $2PbO,H_2O$. Dasselbe Salz wird ausgeschieden, wenn Bleiessig mit Ammoniaklösung versetzt wird, bis ein Niederschlag entsteht.

Prüfung wie Plumbum aceticum.

Wismuth.

$\overset{\cdots}{Bi} = 210$ (Aequivalentgewicht 70).

Vorkommen: Das Wismuth kommt meist gediegen vor, selten vererzt (als Wismuthocker, Bi_2O_3 oder als Wismuthglanz, Bi_2S_3). Sächs. Erzgebirge, Californien, Mexiko, Peru.

Gewinnung: Das Wismuth wird den Erzen durch einfaches Aussaigern entzogen oder hüttenmännisch durch Schmelzen mit Kohle und Zuschlag gewonnen. Fast chemisch reines Bi wird erhalten durch Zusammenschmelzen mit Soda und Schwefel, oder mit Salpeter, wobei die Verunreinigungen (As, Fe, Cu, Sb, Pb) in die Schlacke gehen, der Regulus unter der Schlacke gefunden wird, oder durch Glühen des basisch salpetersauren Salzes in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel. Auch durch Zusammenschmelzen mit KaCy und S bei möglichst niedriger Temperatur wird ein sehr reines, besonders Asfreies Wismuth erhalten (auf 1000 Th. Bi 45 Th. KaCy und 17 Th. S).

Eigenschaften: Röthlich silberglänzendes schillerndes Metall, im Bruche grosse Rhomboeder zeigend, sehr spröde, wenig flüchtig, schmilzt bei 268°, verbrennt, an der Luft erhitzt, mit bläulicher Flamme zu gelbem Oxyd, wird von HCl wenig, mehr von H_2SO_4 angegriffen, leicht gelöst von NHO_3. Spec. Gew. 9,8. Wismuthverbindungen geben, vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda erhitzt, ein sprödes Metallkorn und einen dunkelorangefarbenen, nach dem Erkalten strohgelben Beschlag; die Salzlösungen werden durch Wasser zersetzt (Wasser nimmt einen Theil freie Säure auf und ein Theil des Salzes wird hierbei als basische Verbindung ausgeschieden) — die Reaction wird durch freie Weinsäure nicht aufgehoben (Unterschied von Sb); rothes chromsaures Kalium fällt wässrige Lösungen gelb, der Niederschlag ist nicht löslich in NHO_3 und KaHO-lösung (Unterschied von Ba, Cd, Pb); H_2S fällt die Lösungen schwarz, der Niederschlag ist unlöslich in NH_4HS, löslich in NHO_3; alkalische Zuckerlösungen reduciren Wismuthlösungen unter Abscheidung schwarzen Metallmoors; Zn, Cd, Fe, Cu, Pb, Sn fällen metallisches Bi aus sauren Lösungen, wie andererseits Hg, Ag, Au, Pt durch Bi gefällt werden.

Sauerstoffverbindungen.

Bi_2O_2 Wismuthdioxyd (Oxydul),
Bi_2O_3 Wismuthtrioxyd (Oxyd),
Bi_2O_5 Wismuthpentoxyd (Säureanhydrid).

Dem Oxyde und dem Säuranhydride entsprechen Hydrate.

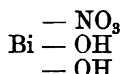
Bismuthum oxychloratum $BiClO, H_2O$.

Wismuthoxychlorid.

(Perlweiss.) Wismuthnitratlösung wird durch NH_4HO gefällt, das Oxydhydrat wird in HCl gelöst, die $BiCl_3$-Lösung in die 20fache Wassermenge gegossen und durch diese zersetzt. Weisser, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Bismuthum subnitricum $(BiO)NO_3, H_2O$.

Basisches Wismuthnitrat. Magisterium Bismuthi.

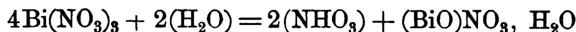


$$Bi \begin{array}{l} - NO_3 \\ - OH \\ - OH \end{array}$$

Gewinnung: Die Vorschrift dieses officinellen Präparats ist von Duflos. Man stellt zunächst durch Lösen des Bismuth in Salpetersäure (2 + 9) das neutrale Salz dar. Die saure Lösung wird mit Wasser verdünnt, bis eine deutliche Trübung entsteht; es wird hiermit etwa vorhandenes Arsen als arsenigsaures Wismuth gefällt; man lässt absetzen, filtrirt den Rest durch Schiessbaumwolle und bringt die vereinigten Flüssigkeiten zur Krystallisation. Ein Theil dieser Krystalle, welche durch Abwaschen mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser gereinigt sind, wird mit vier Theilen Wasser fein zerrieben und so unter gutem Umrühren in vierundzwanzig Theile heisses Wasser geschüttet; der Niederschlag wird mit wenig kaltem Wasser gut ausgewaschen und bei einer, 30° nicht übersteigenden, Temperatur getrocknet:



$$Bi + 2(HNO)_3 = Bi(NO_3)_3 + 2H_2O + NO$$



$$4Bi(NO_3)_3 + 2(H_2O) = 2(NHO_3) + (BiO)NO_3, H_2O$$

oder aber auch folgendermassen:



$$4(Bi[NO_3]_3) + 9(H_2O) = 9(HNO_3) + Bi(NO_3)_3, 3Bi(OH)_3$$

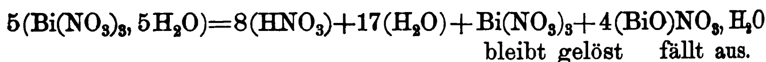
Um ein arsenfreies Präparat zu erhalten, sind von Schneider-Sprottau folgende Regeln gegeben:

I. Das Bi ist in die erhitzte HNO_3 (auf 2 Ko. Bi 10 Ko. HNO_3) einzulegen und die Lösung bei 80—90° schnell und energisch zu Ende zu führen;

II. die durch Glaswolle filtrirte Flüssigkeit ist sofort und ohne Verdünnung mit H_2O zur Krystallisation zu bringen.

Ein sehr reines, besonders arsenfreies Präparat wird auch erhalten durch Behandeln von Bi mit Natronsalpeter in der Glühhitze, Auskochen der Schmelze mit verdünnter Natronlauge, Auswaschen und Lösen des getrockneten Rückstandes in HNO_3. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist ganz abhängig von dem

Grade der Verdünnung und der Temperatur der Flüssigkeiten; ein Theil des ausgeschiedenen Salzes wird von der freien Säure immer wieder gelöst. Die Zersetzung des mit 5 Mol. H_2O krystallisirenden neutralen Salzes ist nach folgender Gleichung denkbar:



$$5(Bi(NO_3)_3, 5H_2O) = 8(HNO_3) + 17(H_2O) + \underset{\text{bleibt gelöst}}{Bi(NO_3)_3} + \underset{\text{fällt aus.}}{4(BiO)NO_3, H_2O}$$

Eigenschaften: Blendend weisses, aus mikroscopischen, seideglänzenden Krystallschuppen bestehendes Pulver, welches feuchtes Lackmuspapier röthet, in NHO_3 oder HCl ohne Aufbrausen löslich ist, beim Erhitzen NHO_3 und H_2O abgeben und Bi_2O_3 zurücklassen muss.

Prüfung auf Gehalt: es sollen nach dem Glühen 79—82 % Bi_2O_3 zurückbleiben;

„ auf Cl: eine mit NHO_3 bewirkte wässrige Lösung darf durch $NAgO_3$,

„ auf SH_2O_4: durch N_2BaO_6,

„ auf Pb: und durch H_2SO_4 nicht gefällt werden;

„ auf alkalische Erden: eine, in der zehnfachen Gewichtsmenge verdünnter Essigsäure durch Erhitzen bewirkte Lösung muss nach geschehener Ausfällung des Metalls durch H_2S ein Filtrat liefern, welches beim Abdampfen keinen Rückstand lässt;

„ auf NH_3: beim Erhitzen mit überschüssiger KaHO-Lösung darf Ammon nicht entwickelt werden;

„ auf Metalle: das Filtrat, mit Wasser verdünnt, darf durch H_2S nicht gefällt werden (Pb schwarz, Zn weiss);

„ auf As: man erwärme mit überschüssiger NaHOlösung, gebe in das Filtrat einige Stückchen blanken Eisendraht und etwas Zinkfeile und erwärme wieder — feuchtes $AgNO_3$-papier darf von dem entweichenden Gase nicht gebräunt werden.

Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen.

Bismuthum valerianicum $(C_5H_9O_2)_3Bi, 2Bi(OH)_3$.

Basisches Wismuthvalerianat.

Gewinnung: Es werden 32 Th. Magisterium mit wenig Wasser fein zerrieben; dazu gemischt wird eine Lösung von 12 Th. reiner Soda in 30 Th. Wasser nebst 9 Th. Baldriansäure. Nach einstündiger Digestion wird der Niederschlag gesammelt und auf Ziegeln getrocknet. — Duflos lässt das Magisterium wiederholt mit verdünnter Aetzammonflüssigkeit behandeln, die abgegossenen Auszüge mit Wasser verdünnen und endlich das abgeschiedene, noch feuchte

Oxydhydrat mit Baldriansäure verreiben und auf Ziegeln trocknen. Die Duflos'sche Formel für dieses Salz ist: Bi_2O_3, $\overline{Va}$, 2HO (kleine Atomzahlen), der Werth 343; der Werth für die oben angegebene Formel (mit grossen Atomzahlen) ist 1029, mithin das Dreifache der Duflos'schen.

Eigenschaften: Weisses, nach Baldriansäure riechendes Pulver, welches in Wasser unlöslich, löslich in HCl und in NHO_3 ist.

Prüfung auf SH_2O_4: die salpetersaure Lösung darf weder durch $BaCl_2$,
„ auf HCl: noch durch $NAgO_3$ getrübt werden;
„ auf Gehalt an Bi: ein Gramm des Pulvers, welches wiederholt mit NHO_3 zu betupfen, hinterlasse beim Glühen 0,79 Bi_2O_3.
(Das Duflos'sche Präparat enthält 67,64 % Wismuthoxyd.)
„ auf NHO_3: man erwärme mit SH_2O_4 und Indigolösung — es darf keine Entfärbung eintreten.

Nicht mehr officinell.

Bismuthum citricum ammoniatum.

Wismuthammoniumnitrat.

(10) Neutrales Wismuthnitrat wird unter Zusatz von (0,1) NHO_3 in gleichen Theilen Wasser gelöst; dieser Lösung wird unter Umrühren eine Lösung von Kaliumcitrat (8 + 160) zugesetzt; der Niederschlag wird in Ammoniakliquor gelöst, und die Lösung Glasplatten zum Trocknen aufgestrichen.

Zinn.

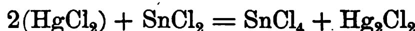
$\overset{''''}{Sn}$ = 118 (Aequivalentgewicht 29,5).

Vorkommen: Gediegenes Zinn ist bisher noch nicht gefunden, Zinnoxyd (Zinnstein SnO_2) kommt häufiger vor, in Cornwallis, auf Malacca, Banka, im Erzgebirge; am letztern Orte auch mit Schwefel, Eisen und Kupfer (Zinnkies).

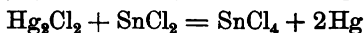
Gewinnung: Die Erze werden zunächst geröstet, um sie von Schwefel, Arsen und Antimon zu befreien; sie werden alsdann in kleine Schachtöfen, welche durch ein Gebläse gespeist werden, mit abwechselnden Schichten Kohle gegeben und heruntergeschmolzen; das Erz fliesst mit der Schlacke in den Vortiegel, woselbst letztere abgehoben wird, während das Metall in den Stichheerd abgelassen wird. — Chemisch reines Zinn wird erhalten durch Glühen des reinen SnO_2 in Tiegeln, welche mit Kohle gefüttert sind.

Eigenschaften: Silberglänzendes, sehr dehnbares Metall (Staniol), hat Neigung zur Krystallisation (Moirée métallique), entwickelt beim Biegen (durch Zereissen in einander gefügter Krystalle) ein eigenthümliches Geräusch (Geschrei), und entwickelt, mit feuchten Händen begriffen, einen specifischen, unangenehmen Geruch. Zinn schmilzt bei 230° und verbrennt in der Weissglühhitze unter brillanter Lichtentwickelung; längere Zeit unter Zutritt der Luft im Schmelzen erhalten, überzieht es sich mit einer weissen Schicht von ZnO_2 (Zinnasche). HCl löst Sn zu $SnCl_2$; SH_2O_4 löst es zu $SSnO_4$; NHO_3 wirkt verschiedenartig auf Sn ein; sehr concentrirte Säure wirkt fast gar nicht auf Sn; kalte, verdünnte Säure löst es zu salpetersaurem Zinnoxydul; mässig starke oder heisse NHO_3 oxydirt es zu Zinnsäure, ohne es zu lösen, Königswasser löst es zu $SnCl_4$; Aetzalkalien lösen es unter Wasserzersetzung zu zinnsaurem Salz. Spec. Gew. 7,29. — Obwohl Zinn vierwerthig ist, tritt es doch in gewissen Verbindungen auch zweiwerthig auf; diese Verbindungen müssen als ungesättigte betrachtet werden; man nennt die ersteren Stanniverbindungen, die letzteren Stannoverbindungen.

Die Stannosalze werden durch H_2S kaffeebraun, die Stannisalze gelb gefällt; die Niederschläge sind in gelbem NH_4HS löslich; das Zinnsulfid ist ausserdem in HCl löslich (Unterschied von As). Stannosalzlösungen werden, auch bei grösster Verdünnung durch $AuCl_3$ purpurroth gefällt (Cassius'scher Goldpurpur), Stannisalzlösungen nicht; H_2S und $SnCl_4$, dampfförmig durch glühende Röhren getrieben, setzen Mussivgold (SnS_2) ab. — Mit Soda und KaCy auf Kohle vor der inneren Löthrohrflamme erhitzt, wird dehnbares Metall erhalten. — Zink fällt Sn galvanisch aus Stanno- und Stannisalzlösungen bei Gegenwart von freier HCl. $SnCl_2$ ist ein heftiges Reductionsmittel; es scheidet aus Quecksilberchloridlösung weisses Chlorür ab, welches im Ueberschuss von $SnCl_2$ zu Metall reducirt wird, welches durch Drücken und Kneten zu Kügelchen vereinigt werden kann.



$$2(HgCl_2) + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$



$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg$$

Stannooxyd SnO.

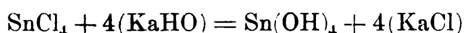
Zinnoxydul.

Alkalicarbonate fällen aus $SnCl_2$lösung weisses Stannohydroxyd (Oxydulhydrat SnH_2O_2) welches beim Erwärmen mit conc. KaHOlösung schwarzes, krystallinisches Pulver von SnO abscheidet, das, an der Luft erhitzt, zu SnO_2 verbrennt.

Stannioxyd SnO_2.

Zinnoxyd. Zinnsäureanhydrid.

Gewinnung: Der Zinnstein ist natürlich vorkommendes Zinnoxyd, welches in durchsichtigen Kuben krystallisirt. Als weisses Pulver wird es erhalten beim Verbrennen des Zinns an der Luft (siehe oben) oder durch Glühen der Zinnsäure (Zinnhydroxyd $Sn[OH]_4$). Diese kann erhalten werden durch Fällen einer $SnCl_4$-lösung durch KaHO:



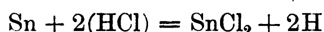
$$SnCl_4 + 4(KaHO) = Sn(OH)_4 + 4(KaCl)$$

oder durch Kochen derselben mit H_2O, als weisser Niederschlag. Dieser Niederschlag ist löslich in Säuren, aus deren Lösungen jedoch beim Kochen die Zinnsäure wieder ausgeschieden wird. Das Anhydrid ist in Säuren nicht löslich; in Alkalilaugen ist aber sowohl die Säure, als auch das Anhydrid löslich. — Metazinnsäure (SH_2O_3) wird bei der Oxydation des Zinns durch NHO_3 als weisses Pulver abgeschieden, welches mit Hülfe von HCl in H_2O löslich ist, und beim Abdampfen rein erhalten werden kann; auch diese Modification ist in Aetzalkalilaugen löslich, welchen Lösungen metazinnsaures Salz beim Eindampfen auskrystallisirt. Die Hydroxyde verhalten sich Basen gegenüber wie schwache Säuren; die Salze werden Stannate genannt: (Na_2SnO_3, Natriummetastannat).

Stannum chloratum $SnCl_2$, $2H_2O$.

Stannochlorid. Zinnchlorür.

Gewinnung: Lösen von Zinn in heisser Salzsäure und Krystallisiren lassen:



$$Sn + 2(HCl) = SnCl_2 + 2H$$

Eigenschaften: Grosse, farblose Krystalle, welche leicht löslich in Wasser sind und stark reducirend wirken; sie fällen viele Metalle (Hg, Ag, As), aus ihren Lösungen, verwandeln Fe_2Cl_6 in Fe_2Cl_4 und finden unter dem Namen Zinnsalz in der Färberei mannigfache Verwendung. Es zieht bei längerer Aufbewahrung O aus der Luft an und verwandelt sich in weisses, in Wasser nicht mehr lösliches Oxychlorid.

Stannum bichloratum $SnCl_4$.

Stannichlorid. Zinnchlorid.

Gewinnung: Man erhält es beim Verbrennen von Staniol in Chlorgas und Destillation oder durch Destillation eines Gemisches von entwässertem Zinnchlorür mit der dreifachen Menge Queck-

silberchlorid als wasserklare Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,27 bei 0°, welche bei unter — 20° erstarrt, bei 120° siedet, auf Zusatz von Wasser unter Wärmeentwickelung $SnCl_4$, $5H_2O$ (Butyrum stanni) krystallinisch ausscheidet. Dasselbe Salz wird auch erhalten beim Einleiten von Chlorgas in $SnCl_2$lösung, auch beim Auflösen des Zinns in Königswasser:



$$3\,Sn + 12(HCl) + 4(HNO_3) = 3(SnCl_4) + 8(H_2O) + 4(NO).$$

Eigenschaften: Wasserhaltiges Zinnchlorid wird in der Wärme zersetzt in HCl und SnH_2O_3 (Zinnsäure), welche ausgeschieden wird. Mit Alkalien bildet es Doppelsalze, von denen vielfach das Pinksalz ($2[NH_4Cl]$, $SnCl_4$) in der Färberei benutzt wird. Chlorürhaltige Chloridlösung wird durch $AnCl_3$ gefällt (gegenseitig scharfes Reagens); der Niederschlag ist der Cassius'sche Goldpurpur.

Silber.

Ag = 108 (Aequivalentgewicht 108).

Vorkommen: Das Silber kommt gediegen und vererzt vor (Spuren von Silbersalzen sind auch im Meerwasser gefunden). Gediegen ist es draht- oder moosartig aufgewachsen, crystallisirt im Kalkspath und in Quarzgesteinen und wird mechanisch gewonnen. Vererzt mit Sb (rhombisch) in Mexiko, als Glanz (Glaserz) Ag_2S (kubisch) im Erzgebirge, ferner im Sprödglaserz oder Schwarzgültig ($6[Ag_2S]$, Sb_2S_3), im lichten und dunkeln Rothgültigerz ($3[Ag_2S]A_2S_3$ und $3[Ag_2S]Sb_2S_3$), im Miargyrit (Ag_2S, Sb_2S_3), im Silberkupferglanz (CuS_2, Ag_2S), im Hornsilber (AgCl). Die meisten dieser Erze werden im Erzgebirge gefunden, einzelne in Chili, Peru, Mexiko. Vorzugsweise wird jedoch Silber aus Bleiglanz, weniger aus Kupfererzen gewonnen.

Gewinnung: Man gewinnt das Silber nach verschiedenen Methoden. Man stellt gewöhnlich zunächst ein silberhaltiges Blei her durch Rösten von Bleiglanz (Verbrennen des Schwefels), Zusatz von Silbererzen und nochmaliges Erhitzen unter Zusatz von Kohle; man erhitzt auch wohl mit Schwefelkies, wobei die Verunreinigungen in die Schlacke gehen und das geläuterte Erz abfliesst. Das silberhaltige Blei kann durch Krystallisation concentrirt werden. Silberfreies Blei krystallisirt aus; das silberreiche Blei wird auf dem Treibheerde oxydirt; die Blei-(Silber)-glätte zieht in den Mergelbeschlag des Heerdes und fliesst aussen ab, während sich das Silber regularisch in der Vertiefung des Heerdes ansammelt (Blicksilber).

Beim Amalgamationsverfahren, welches vorzugsweise in Mexiko, auch in Chili und Peru zur Anwendung kömmt, werden die gevulverten Erze mit Kochsalz geröstet, um nach mehreren Phasen das Silber als Chlorsilber zu erhalten (As, Sb und SO_2 entweichen dampfförmig, FeS, CuS und Ag_2S werden zu schwefelsauren Salzen, SAg_2O_4 wird mit 2(NaCl) zu 2(AgCl) und SNa_2O_4 umgesetzt). Das geröstete Erz wird fein gepulvert, mit Wasser zum Brei gemacht und in rotirenden Gefässen mit Eisen geschüttelt behufs Zerlegung der Chloride und Abscheidung der Metalle, welche nun wiederum mit Quecksilber zur Bildung eines Amalgam geschüttelt werden. Das Quecksilber wird abgepresst und das Amalgam durch Destillation zersetzt. Die Ueberführung in Chlorsilber wird auch wohl durch Vermischen mit Kochsalz und Kupferkies bewirkt, welche von Pferden und Maulthieren mit den Füssen durch einander verarbeitet werden; sodann wird die zerstampfte Masse ebenso verquickt, abgeschlämmt und durch Destillation zerlegt. — Das auf eine oder andere Art gewonnene Silber wird durch nochmaliges Abtreiben mit Bleioxyd (Feinbrennen) raffinirt (Feinsilber). — Nach dem Augustinischen Verfahren wird das Silber aus einer Lösung galvanisch niedergeschlagen (durch hineingestellte Kupferstäbe). — Ziervogel'sche Extractionsmethode.

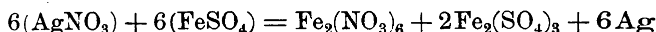
Argentum foliatum.

Das Blattsilber ist ein, von Goldschlägern ganz fein ausgearbeitetes, fast chemisch reines Silber.

Wirklich reines Silber für den pharmaceutischen Gebrauch lässt sich auf sehr verschiedene Art gewinnen. Die beste und gebräuchlichste Methode ist die Darstellung aus alten Münzen oder Silbergeräthen. Diese, welche gewöhnlich Au, Cu, seltener Pb, Sb, Bi, Sn enthalten, werden ganz blank geputzt und in NHO_3 gelöst; aus der mit Wasser verdünnten Lösung scheidet sich ein Theil der fremden Metalle in verschiedenen Formen aus und wird abfiltrirt (Au, Sn, Sb, Bi). Das Filtrat wird mit HCl (schwach überschüssig) versetzt und gekocht, behufs Oxydation und Lösung der Reste der fremden Metalle durch Vermittelung des entstehenden Königswassers. Das Chlorsilber wird erst mit verdünnter HCl, sodann mit heissem Wasser ausgewaschen, bis in der ablaufenden Flüssigkeit weder Eisen, noch Säure mehr nachgewiesen werden kann. Das AgCl wird sodann nach einer der vielen bekannten Methoden reducirt.

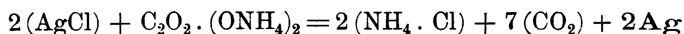
Man kann auch die salpetersaure Lösung zur Trockne eindampfen, in Wasser lösen und Pb mit SH_2O_4 ausfällen; aus dem Filtrat (Ag und Cu) wird Ag mit HCl ausgefällt, auf dem Filter gesammelt und abgewaschen; oder man fällt mit CNa_2O_3 und kocht

mit Traubenzucker — aus dem Niederschlag ist das Kupferoxydul mit NH_4HO zu entfernen; oder man fällt Ag aus salpetersaurer, kupferhaltiger Lösung metallisch durch hineingestellte Kupferstäbe (ist mit NH_4HO auszuwaschen); oder man giesst die Lösung in eine frisch bereitete schwefelsaure Eisenoxydullösung.



$$6(AgNO_3) + 6(FeSO_4) = Fe_2(NO_3)_6 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 6Ag$$

Für gewöhnlich wird man jedoch die Reduction des Chlorsilber vorziehen. Diese kann nun geschehen durch Schütteln des noch feuchten AgCl mit KaHOlösung und Traubenzucker, oder durch Schmelzen des trockenen AgCl mit CaO, oder mit $CCaO_3$ und C, oder mit CNa_2O_3, oder mit $NKaO_3$ und C, oder mit AmOx.



$$2(AgCl) + C_2O_2.(ONH_4)_2 = 2(NH_4.Cl) + 7(CO_2) + 2Ag$$

Die Schmelzrückstände werden mit Wasser ausgelaugt, event. abgeschlämmt, reguliniscches Silber wird erhalten. Das Chlorsilber kann auch galvanisch zerlegt werden. Aus seiner Lösung in NH_4HO wird Ag durch eingestellte Zink- oder Kupferstäbe niedergeschlagen. AgCl, mit HCl übergossen, wird durch eingestelltes Eisen reducirt. Im Dialysator: Ein mit Thierblase verbundener kurzer Glascylinder wird in ein zweites Glasgefäss bis einen Zoll vom Boden desselben aufgehängt, in den innern Cylinder AgCl und in beide Gefässe verdünnte SH_2O_4 (1:60) bis zu gleicher Höhe gethan; ein Silberdraht, welcher mit einem Ende an eine, im äussern Gefässe befindliche Zinkstange (oder Block) befestigt ist, berührt mit seinem andern Ende das, im innern Cylinder befindliche AgCl; die Reduction schreitet allmälig vorwärts. Oder: In ein mehr tiefes, als breites Porcellan- oder Glasgefäss wird ein Zinkblock und auf diesen eine kupferne Schaale gestellt, welche bis auf die Berührungsstelle mit Wachs überzogen ist; in die Schaale wird AgCl gethan und das Ganze mit stark verdünnter SH_2O_4 übergossen. — Auf eine oder die andere Art reducirtes Silber ist sehr gut auszuwaschen und zu trocknen.

Eigenschaften: Abgeschiedenes Silber ist grau bis braun. Geschmolzenes Silber besitzt einen eigenthümlich schönen Glanz, ist härter als Gold und weicher als Kupfer, spec. Gew. 10,5, absorbirt beim Schmelzen Sauerstoff, welcher beim Erkalten wieder entweicht und die Erscheinung des Spratzens hervorruft. Es ist unlöslich in HCl, verdünnter SH_2O_4 und sehr concentrirter NHO_3, löslich in gewöhnlicher NHO_3 und concentrirter SH_2O_4. Der Schmelzpunkt liegt bei 1000^0; Verflüchtigung sehr schwer und nur bei den höchsten Graden, welche überhaupt erzielt werden können. — Silberverbindungen mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, geben ein blankes Silberkorn, welches von erwärmter Chromsäurelösung roth

gefärbt wird. H_2S fällt aus Silberlösungen schwarzes Ag_2S, welches von kochender HNO_3 gelöst wird. KaHO und NaHO fällen braunes Ag_2O; Ka_2CO_3 und Na_2CO_3 fällen gelbes Ag_2CO_3. ClH, BrH und JH, sowie deren Alkaliverbindungen scheiden AgCl, AgBr und AgJ ab. AgCl ist löslich in NH_4HO, KaCy und $Na_2S_2O_3$lösung. Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, Bi, Sn, Hg, As und Sb schlagen Ag aus seinen Lösungen galvanisch nieder. Auch reducirende Substanzen organischer Natur vermögen Ag aus dessen Lösungen abzuscheiden (Zucker, Weinsäure, Aldehyde).

Prüfung auf Cu: die Lösung darf durch NH_4HO nicht blau gefärbt und durch gelbes Blutlaugensalz nicht rothbraun gefällt werden;

" auf Pb: nachdem Ag durch HCl ausgefällt und das Filtrat durch KaHO wieder neutralisirt ist, darf die Lösung durch SH_2O_4 nicht getrübt werden;

" auf Sb und Zn: beim Auflösen des Silbers in NHO_3 darf kein weisser Rückstand bleiben;

" auf Fe, Bi, Pl: Lösung in NHO_3 darf beim Vermischen mit H_2O und NH_4HO keinen Niederschlag geben.

Sauerstoffverbindungen des Silbers.

Ag_4O, Oxydul, Ag_2O, Oxyd, Ag_2O_2 Hyperoxyd.

Sämmtlich pharmaceutisch unwichtig.

Argentum chloratum AgCl Silberchlorid.

Argentum bromatum AgBr Silberbromid.

Argentum jodatum AgJ Silberjodid.

Argentum cyanatum AgCy Silbercyanid.

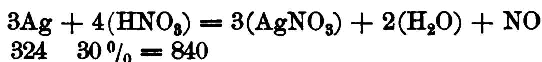
Sämmtliche Präparate werden durch Fällung von Silberlösung durch die entsprechenden Cl, Br, J und Cy metalle erhalten.

Alle vier Präparate sind weisse resp. gelbliche Niederschläge, welche in NHO_3 unlöslich, löslich in NH_4HO sind, und zwar AgCl und AgCy leicht, AgBr mässig und AgJ schwer. AgCl geht nach dem Erhitzen in eine gelbliche, hornartige Masse (Hornsilber) über.

Argentum nitricum crystallisatum $AgNO_3$.

Silbernitrat. Höllenstein.

Gewinnung: Man löst (3) reines Silber in (8) officinelle Salpetersäure und lässt krystallisiren:



$$3Ag + 4(HNO_3) = 3(AgNO_3) + 2(H_2O) + NO$$
$$324 \quad 30\,\% = 840$$

oder, wenn das Silber noch etwas kupferhaltig ist, dampft man die salpetersaure Lösung zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und fällt einen kleinen herausgenommenen Theil mit NaHO, schüttelt das Uebrige mit dem ausgefällten Ag_2O, filtrirt und bringt zur Krystallisation (Ag_2O fällt vorhandenes Cu als CuO aus). — Hat man ziemlich reines Silber und wird mit grösseren Mengen gearbeitet, so lässt man, ohne Ag_2O auszufällen, ein bis zweimal auskrystallisiren und fällt aus der Mutterlauge AgCl auf bekannte Weise.

Eigenschaften: Luftbeständige, krystallwasserleere, farblose, 4—6seitige Tafeln, welche in Wasser, Weingeist, Aether und Salmiakgeist zu neutralen Flüssigkeiten löslich sind, beim Erhitzen auf Kohle unter Anwendung des Löthrohrs unter Funkensprühen schmelzen und ein blankes Metallkorn zurücklassen. Die wässrige Lösung darf, nachdem das Silber mit Salzsäure ausgefällt, beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Argentum nitricum fusum.

Gewinnung: Entweder durch Schmelzen des krystallisirten Salzes oder durch directe Anfertigung. Man wird immer wohl thun, nur reines Silber zu verwenden, oder Silber, welches nur eine kleine Menge von Kupfer enthält. Man löst in diesem Falle Silber in Salpetersäure, dampft zur Trockne ein, schmilzt, und erhält die Masse so lange im Schmelzen, bis sämmtliches $Cu(NO_3)_2$ in schwarzes CuO übergegangen ist (sämmtliche N_2O_5 abgegeben hat), löst in Wasser, filtrirt, dampft wiederum zur Trockne ein, schmilzt und giesst in die Form. Da bei sehr grosser Hitze auch das Silbersalz einen kleinen Theil seiner Salpetersäure verliert, setzt man vor dem zweitmaligen Eindampfen der wässrigen Lösung stets einige Tropfen NHO_3 wieder zu. Die An- oder Abwesenheit des löslichen Kupfersalzes in der Schmelze constatirt man durch Prüfung eines herausgenommenen Tropfens, welcher, in Wasser gelöst, mit rothem Blutlaugensalz braunroth event. weissgelblich gefällt wird.

Eigenschaften: Graulich-weisse, feste Stängelchen mit strahligem Bruche, welche in 0,55 Theilen Wasser von 15°, in 10,2 Theilen Weingeist löslich, in Aether unlöslich sind, im Uebrigen die Eigenschaften des krystallisirten Salzes besitzen. Die Lösungen machen

schwarze Flecke auf organisches Gewebe (Silber wird reducirt); die Lösungen bleiben, ebenso wie der Höllenstein selbst, am Lichte unverändert, wenn nicht organische Substanzen (Staub etc.) eine Reduction und Dunkelfärbung hervorrufen.

Prüfung auf salpetrigsaures Kali resp. Salpeter: die wässrige Lösung wird, nach Ausfällung des Silbers durch Salzsäure, weder sofort durch Jodzink-Stärkelösung gebläut, noch hinterlässt sie beim Verdampfen einen Rückstand. (Jodzink-Stärkelösung wird bereitet durch längeres Kochen von 1 Th. Amylum, 4 Th. Chlorzink und 20 Th. Wasser, Verdünnen der erkalteten Lösung auf 100 Th. und Zusatz einer Lösung von 0,4 Th. Zincum jodat. in 100 Th. Wasser.)

„ auf Pb: die wässrige Lösung (1 : 10) darf sich nach dem Vermischen mit dem 4fachen Volumen verdünnter H_2SO_4 und Erhitzen bis zum Sieden nicht trüben.

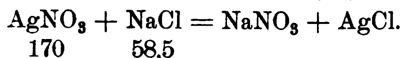
Aufbewahrung: In gut verschlossenen, geschwärzten Gläsern, getrennt von andern indifferenten und galenischen Mitteln.

Argentum nitricum cum Kali nitrico.

Gewinnung: Zusammenschmelzen von (1) $NAgO_3$ und (2) $NKaO_3$ und Formen, wie Höllenstein.

Eigenschaften: Weisse, sehr harte Stängelchen, welche fast amorph auf dem Bruche erscheinen und beim Fällen mit Salzsäure aus 100 Theilen 27 Theile AgCl gewähren.

Prüfung auf Silbergehalt: durch Titriren mit NaCl lösung unter Zusatz von Kaliumdichromat als Indicator.



$$AgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + AgCl.$$

170 58,5

Jeder cc einer Normal-NaCl lösung (5,85 : 1000) entspricht 0,017 $AgNO_3$ = 0,0108 Ag.

Aufbewahrung: Wie die vorigen.

Argentum sulfuricum Ag_2SO_4.

Gewinnung: Concentrirte $NAgO_3$lösung durch SH_2O_4 gefällt, scheidet Silbersulfat aus, welches gesättigten wässrigen Lösungen in rhombischen Prismen auskrystallisirt und als Reagens Verwendung findet.

Quecksilber.

$\overset{''}{Hg} = 200$ (Aequivalentgewicht 100).

Vorkommen: Gediegen (Jungfernquecksilber) und vererzt (Zinnober). Idria, Almaden, Rheinpfalz, Böhmen, Ungarn, Peru, Mexico, Californien, Borneo, China, Japan.

Gewinnung: Man erhält es aus den Erzen durch Destillation mit Kalk $4(HgS) + 4(CaO) = 3(CaS) + CaSO_4 + 4Hg$ (deutsch) oder Hammerschlag $2(HgS) + 2Fe = 2FeS + 2Hg$ (böhmisch), oder durch Rösten über hellem Feuer und Condensiren in Kammern (illyrisch) oder Alludeln (spanisch) $HgS + 2O = SO_2 + Hg$. Es kommt in den Handel verpackt in eiserne Flaschen, gehämmerte Felle oder Bambusrohr, und enthält stets Spuren von Pb, Bi, Zn, Sn, Sb, Cu, Ag. Die Amalgame mit diesen Metallen verursachen den trägen Lauf, das Schwanzziehen und das Hängenbleiben an den Flaschenwänden des unreinen Quecksilbers.

Hydrargyrum depuratum.

Die Reinigung des Quecksilbers kann auf mancherlei Art geschehen. Die frühere Pharmacopöe schrieb Digestion mit Salpetersäure vor unter öfterem Umschütteln, Abgiessen der Säure, Abwaschen des Metalles und Trocknen. Eine zweite, ganz empfehlenswerthe Methode ist die der Aufbewahrung unter concentrirter Schwefelsäure in einer, unten mit Ausflusshahn versehenen Flasche; der Inhalt wird zu Anfang erwärmt, später in der Kälte wiederholt durchgeschüttelt, das reine Quecksilber beim Gebrauch unten abgelassen. Nach einer dritten Methode wird das Quecksilber mit Eisenchloridflüssigkeit durchgeschüttelt (15 auf 500); das Chlorid wird zu Chlorür reducirt, das freie Chlor wirkt auflösend auf die fremden Metalle (allerdings ist auch ein kleiner Verlust von Quecksilber hierbei unvermeidlich). Diese Operation ist leicht und schnell ausführbar. Ein völlig reines Quecksilber wird erhalten durch Destillation von Sublimat mit Eisenfeile:



$$HgCl_2 + Fe = FeCl_2 + Hg.$$

Aeltere Methoden (Schütteln mit HgO und Rectification) sind verlassen, weil sie ungenügend und schwer ausführbar sind. Quecksilber, welches mechanisch verunreinigt ist, wird durch ein, mit der Nadel durchstochenes, Filter filtrirt.

Eigenschaften: Glänzend weisses, flüssiges Metall, welches bei —39° erstarrt, bei 360° siedet, aber auch bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist. Durch Schütteln wird es fein zertheilt zu grauschwarzem Pulver, ebenso durch Reiben mit Kreide, Fett (Ungt. hydrargyri) und andern Substanzen. Verdünnte Säuren greifen Quecksilber nicht an, mit Ausnahme der Salpetersäure, welche es löst. Das spec. Gew. des Metalles ist 13,5, das des Dampfes 100 (H = 1) oder 6,93 (Luft = 1); es ist daher das Molekulargewicht des Quecksilbers (= 2H) 200. Wie Kupfer, besteht das Molekül des Quecksilbers in seinen Oxyd- und den diesen entsprechenden Haloid-Verbindungen, aus einem zweiwerthigen Atom, während in

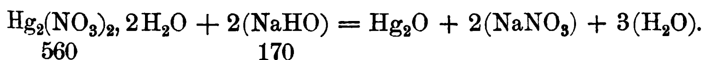
den Oxydulverbindungen zwei scheinbar einwerthige Atome vorhanden sind: zwei Verwandtschaftseinheiten sind verschluckt, um die beiden Atome enger zu verschmelzen, mithin von jedem nur noch eine wirksam übrig. Man bezeichnet die ersteren als Mercuri- (Mercurium-), die letzteren als Mercuro- (Mercurosum-) Verbindungen. Alle Quecksilberverbindungen liefern, in zugeschmolzener Glasröhre mit Soda oder KaCy erhitzt, ein graues Sublimat, welches von Joddampf in rothes Quecksilberjodid verwandelt wird. Die Lösungen der Mercurosalze werden durch H_2S und NH_4HS schwarz gefällt (Sulfür mit metallischem Quecksilber); HCl fällt weisses, in Königswasser lösliches Chlorür; KaJ fällt grüngelbes Jodür; Alkalihydroxyde fällen schwarzes Oxydul. — Die Lösungen der Mercurisalze werden durch H_2S und NH_4HS ebenfalls gefällt; der Niederschlag geht durch weiss, gelb, roth in schwarz über (Sulfid); KaJ fällt rothes Jodid (im Ueberschuss löslich); Alkalihydroxyde fällen gelbes Oxyd. Zinnchlorür, auch schweflige Säure, reduciren alle Quecksilbersalzlösungen.

Prüfung auf fremde Metalle: Es darf beim Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen.

Hydrargyrum oxydulatum nigrum Hg_2O.

Mercurosumoxyd.

Gewinnung: Das Quecksilberoxydul wird als schwarzes Pulver erhalten beim Fällen einer salpetersauren Quecksilberoxydulsalzlösung durch überschüssige Aetznatronflüssigkeit. Mit $Ca(HO)_2$ gefällt ist es in der Aqua phagedaenica nigra enthalten.



$$\underset{560}{Hg_2(NO_3)_2, 2H_2O} + \underset{170}{2(NaHO)} = Hg_2O + 2(NaNO_3) + 3(H_2O).$$

Wendet man an Stelle der Aetznatronlösung Ammoniakliquor an, so erhält man ein leicht zersetzbares Präparat ($Hg_2O = Hg + HgO$), welches früher als Mercurius solubilis Hahnemannii officinell war, in Essigsäure, HCl und NHO_3 löslich ist und ausser Hg_2O noch Mercuroammoniumnitrat ($NH_2Hg_2NO_3$) enthält.

Prüfung: H_2O muss völlig flüchtig sein und darf an Wasser Nichts abgeben.

Aufbewahrung: Vorsichtig, vor Licht geschützt, in gut verschlossenen Gefässen.

Hydrargyrum oxydatum rubrum HgO.

Mercurioxyd.

Gewinnung: Das Quecksilberoxyd entsteht beim Erhitzen des Quecksilbers unter Zutritt der Luft (veraltet). Man übergiesst

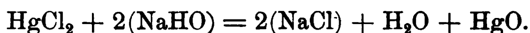
1 Th. Hg mit 3 Th. HNO_3 (1,20 spec. Gew.) und erwärmt nach 24 Stunden schwach; der Lösung wird noch 1 Th. Hg zugesetzt, worauf unter gutem Verreiben zur Trockne eingedampft wird. Sodann wird erhitzt, so lange noch rothe Dämpfe fortgehen, sodann erst mit schwacher Sodalösung (0,1 %), dann mit Wasser ausgekocht und getrocknet.

Eigenschaften: So dargestellt bildet es rothe Krystallschuppen vom spec. Gew. 10,98, welche beim Erhitzen zunächst Sauerstoff abgeben, sodann völlig flüchtig sein müssen, ohne gelbrothe Dämpfe zu entwickeln; mit Oxalsäurelösung geschüttelt, darf das Oxyd keine Veränderung erleiden; in HCl und in NHO_3 ist es leicht löslich. Vom Sonnenlicht wird es leicht zersetzt.

Prüfung auf NHO_3: beim Kochen mit NaHO, Sättigen mit SH_2O_4 und Eindampfen, darf beim Zufügen von $SFeO_4$ und SH_2O_4 sich keine braune Zone bilden;
„ auf Hg, HgS, Pb_2O_3 und Ziegelmehl: beim Lösen in HCl darf kein Rückstand bleiben.

Hydrargyrum oxydatum via humida paratum.

Gewinnung: Quecksilberchloridlösung (1 : 20) wird in verdünnte Aetznatronlauge (1 : 10) ca. 20° warm eingeträufelt. Bei umgekehrtem Verfahren bildet sich schwer lösliches Oxychlorid. Der Niederschlag wird, wie oben beschrieben, erst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser digerirt und ausgewaschen. — Mit $Ca(HO)_2$ gefällt, ist es in der Aqua phagedaenica lutea enthalten.



$$HgCl_2 + 2(NaHO) = 2(NaCl) + H_2O + HgO.$$
$$271 \quad 30\% = 264$$

Eigenschaften: Das gefällte Oxyd unterscheidet sich vom lävigirten durch seine gelbe Farbe und feinere Zertheilung, sowie durch die Eigenschaft, mit gesättigter Oxalsäure- (auch Wein-, Citronen-, Phosphor-) Lösung weisses Oxalat zu bilden, und durch Chlorgas unter Bildung von Oxychlorid zersetzt zu werden. Es muss sich unter dem Mikroskop als amorphes Pulver erweisen und in der Hitze völlig flüchtig sein. Vom Sonnenlicht wird es zu Oxydul reducirt.

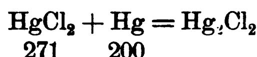
Aufbewahrung: Sehr vorsichtig, vom Licht entfernt, in gut verschlossenen Gefässen.

Hydrargyrum chloratum mite Hg_2Cl_2.

Mercurochlorid. Quecksilberchlorür. Calomel.

Gewinnung: Das Quecksilberchlorür ist in zwei Formen officinell, welche sich durch feinere Zertheilung und dadurch bedingte

verschiedene Wirksamkeit unterscheiden. Die gewöhnliche Art der Calomelbereitung besteht in einer Sublimation von (3) Quecksilberchlorid mit (4) Quecksilber:



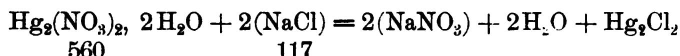
$$\underset{271}{HgCl_2} + \underset{200}{Hg} = Hg_2Cl_2$$

oder in einer Sublimation des schwefelsauren Quecksilberoxydes mit metallischem Quecksilber und Chlornatrium:



$$HgSO_4 + Hg + 2(NaCl) = Na_2SO_4 + Hg_2Cl_2$$

Das Sublimat wird in beiden Fällen durch Schlämmen präparirt. Leitet man die Calomeldämpfe in einen Raum, in welchem sie Wasserdämpfen begegnen, so erhält man das officinelle *Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum*. *Gefällten* Calomel erhält man beim Vermischen von Quecksilberoxydulsalzen mit Salzsäure oder Chlornatriumlösung (überschüssig; erstere ist in die zweite Lösung einzugiessen, um die Bildung von basischem Salz zu verhüten).



$$\underset{560}{Hg_2(NO_3)_2, 2H_2O} + \underset{117}{2(NaCl)} = 2(NaNO_3) + 2H_2O + Hg_2Cl_2$$

oder fabrikmässig durch Zersetzung von Sublimatlösung (1:80) durch schweflige Säure bei einer Temperatur von 80°:



$$2(HgCl_2) + SO_2 + 2(H_2O) = 2(HCl) + H_2SO_4 + Hg_2Cl_2$$

Eigenschaften: Der *sublimirte* Calomel bildet eine feste, glänzende, schwere Masse von faserigem Bruche, welche geritzt, *gelben* Strich zeigt, und beim Präpariren ein gelbes Pulver liefert, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, als eine Mischung durchsichtiger Krystallbruchstückchen erscheint; der *präcipitirte* Calomel bildet ein völlig weisses, höchst zartes Pulver, welches, in einem Porcellanmörser stark gedrückt, gelbliche Farbe annimmt, ebenso der durch Wasserdampf verdichtete; der gefällte Calomel ist noch feiner zertheilt, als der letztere; aus Nitratlösung gefällter Calomel zeigt unter dem Mikroskop amorphe Beschaffenheit; die einzelnen Stückchen sind undurchsichtig, dahingegen zeigt sich der mittels SO_2 aus $HgCl_2$ bereitete Calomel krystallinisch, wenngleich auch die Form und Gruppirung eine andere ist, wie die beim sublimirten. Der durch Dampf zertheilte Calomel zeigt fast undurchsichtige, oder nur an den Rändern durchsichtige Krystalltheilchen. Calomel ist in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, beim Erhitzen auf Platinblech, ohne zu schmelzen, vollständig flüchtig; Aetzalkalilösungen bilden schwarzes Oxydul, ebenso Kalkwasser (*Aqua phagedaenica nigra*); NHO_3 löst ihn unter Entwicklung von NO_2; Königswasser (auch Chlor) verwandeln das Chlorür in

Chlorid (daher Calomelpulver nicht mit Chlorwasser zusammen zu dispensiren sind); ähnlich wirken heisse HCl und SH_2O_4; unter dem Einfluss des Sonnenlichtes und bei längerer Berührung mit organischen Substanzen (Zucker, Gummi) wird es zersetzt (in Hg und $HgCl_2$); Goldschwefel führt Calomel in Quecksilbersulfid über, nebenbei entsteht Antimonchlorid; mit Salmiak sublimirt entsteht ein Doppelchlorid:



$$Hg_2Cl_2 + NH_4Cl = Hg + NH_4Cl, HgCl_2$$

(krystallinisch); mit NH_4HO geschüttelt entsteht schwarzes Mercuroammoniumchlorid:



$$Hg_2Cl_2 + 2(NH_4HO) = 2(H_2O) + NH_4Cl + NH_2Hg_2Cl$$

(NH_4Cl, in welchem 2H durch Hg_2 ersetzt sind). Spec. Gew. 7,7.

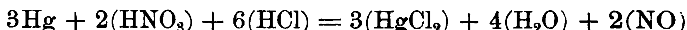
Prüfung auf Feinheit: Mikroskop.
„ auf $HgCl_2$: man schüttelt mit Wasser und filtrirt; das Filtrat darf durch H_2S nicht gefällt werden;
„ auf Amidverbindungen: beim Erhitzen mit KaHO darf NH_3 nicht entwickelt werden; das Präparat wird geschwärzt;
„ auf Kreide, Sand etc.: beim Erhitzen auf Platinblech darf kein Rückstand bleiben.

Aufbewahrung: Vorsichtig, und vor Licht geschützt.

Hydrargyrum bichloratum corrosivum $HgCl_2$.

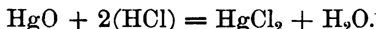
Mercurichlorid.

Gewinnung: Das Quecksilberchlorid kann auf verschiedene Weise erhalten werden, und zwar, entweder durch Auflösen des Metalles in Königswasser und Auskrystallisirenlassen:



$$3Hg + 2(HNO_3) + 6(HCl) = 3(HgCl_2) + 4(H_2O) + 2(NO)$$

oder durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure:

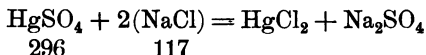


$$HgO + 2(HCl) = HgCl_2 + H_2O.$$

oder, am gebräuchlichsten durch Sublimation des schwefelsauren Salzes mit Kochsalz:



$$\underset{200}{Hg} + \underset{196}{2(H_2SO_4)} = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$



$$\underset{296}{HgSO_4} + \underset{117}{2(NaCl)} = HgCl_2 + Na_2SO_4$$

Eigenschaften: Das Sublimat bildet weisse, durchscheinende, schwere, strahlig krystallinische Massen mit körnigem Bruch, welche, geritzt, weissen Strich geben (Calomel gelben), bei 265° schmelzen, bei 300° flüchtig sind, in 16 Theilen kaltem, in 3 Th. heissem Wasser, in 3 Theilen Weingeist, in 4 Theilen kaltem

Aether, auch in HCl, SH_2O_4 und in HNC_3 unzersetzt löslich sind und aus Eiweisslösungen unlösliche Albuminate fällen. Die wässrige Lösung des Sublimates ist sehr leicht zersetzbar unter Abscheidung von Calomel, besonders bei Gegenwart organischer Substanzen. Besser hält sich eine Lösung von (1) Sublimat unter Zusatz von (2) Salmiak; das beim Abdampfen dieser Lösung auskrystallisirende Salz ist unter dem Namen Alembrothsalz ($HgCl_2$, $2(NH_4Cl)$, H_2O) bekannt. $HgCl_2$ bildet mit vielen Chlormetallen gut krystallisirbare Doppelsalze, welche leichter in Wasser löslich sind, als das Sublimat selbst. Durch Reiben mit organischen Substanzen (Zucker, Gummi), auch durch Brechweinstein, wird es in Calomel übergeführt. Spec. Gew. 5,4. Spec. Gew. des Dampfes 9,38 (Luft = 1) oder 135,5 (H = 1).

Erkennung: Es schmilzt beim Erhitzen und setzt in engen Probircylindern am oberen kältern Theile Sublimat ab; mit Natronkalk erhitzt, wird Quecksilber abgeschieden; sauren Lösungen fällt Kupfer Quecksilber aus, ebenso Zinnchlorür; H_2S fällt saure Lösungen schwarz; wässrige Lösungen werden durch KaJ scharlachroth, durch $NAgO_3$ weiss, durch ätzende und kohlensaure Alkalien gelb gefällt (Aqua phagedaenica lutea).

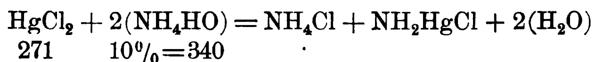
Prüfung auf fremde Substanzen: beim Erhitzen auf Platinblech darf kein Rückstand bleiben;

" auf As: man fälle HgS mittelst H_2S aus, schüttele es mit NH_4HO, säure das Filtrat an und prüfe nochmals mit H_2S, es darf kein gelbes Schwefelarsen ausgeschieden werden.

Hydrargyrum praecipitatum album NH_2HgCl.

Mercuriammoniumchlorid.

Gewinnung: Eine kalte Quecksilberchloridlösung (2 + 40) wird unter Umrühren in (3) Ammoniakliquor gegossen; der gesammelte Niederschlag wird mit Wasser (36) ausgewaschen und an einem dunkeln Orte getrocknet.



$$HgCl_2 + 2(NH_4HO) = NH_4Cl + NH_2HgCl + 2(H_2O)$$
$$271 \quad 10\% = 340$$

Die Darstellung dieses Präparates muss genau nach Vorschrift geschehen, da sowohl veränderte Lösungsverhältnisse, als auch höhere Temperaturen Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung hervorrufen; selbst durch Auswaschen mit mehr Wasser, als die Pharmacopöe vorschreibt, oder wenn das Auswaschen lange Zeit hingezogen wird, wird das Präparat verändert (unter Bildung von Oxydimercuriammoniumchlorid) und erhält ein gelbliches Aussehen.



$$2(NH_2HgCl) + H_2O = NH_4Cl + (NH_2HgCl, HgO)$$

Eigenschaften: Blendend weisses Pulver, welches, auf dem Platinblech erhitzt, ohne zu schmelzen, völlig flüchtig ist



$$6(NH_2HgCl) = 3(Hg_2Cl_2) + 4(NH_3) + 2N$$

unlöslich in Wasser und in Alkohol, löslich in Säuren; beim Erhitzen mit Aetznatronlauge wird es gelb, unter Entwickelung von Ammon; durch directes Sonnenlicht wird es zersetzt. Jod wirkt heftig zersetzend auf Praecipitat ein, besonders in alkoholischer Lösung; Chlor und Brom dampfförmig unter Abscheidung von Stickstoffverbindungen. Die Constitution des Salzes entspricht derjenigen des Chlorammonium, in welchem jedoch 2H durch ein zweiwerthiges Hgatom ersetzt sind.

Prüfung auf fremde Substanzen: beim Erhitzen auf Platinblech darf kein Rückstand bleiben.

Aufbewahrung: Sehr vorsichtig, in gut verschlossenen, geschwärzten Gläsern.

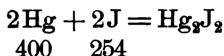
Mercuridiammoniumchlorid $(NH_3)_2HgCl_2$.

Schmelzbares Präcipitat ist ein obsoletes Präparat, welches durch Fällung einer Lösung von Quecksilberchlorid und Chlorammon durch kohlensaures Natrium erhalten wurde. Seine Zusammensetzung erscheint als Zusammenlagerung von 2 Mol. NH_4Cl, in welcher 2 Atome H durch 1 Atom des zweiwerthigen Hg ersetzt sind.

Hydrargyrum jodatum flavum Hg_2J_2.

Mercurojodid. Quecksilberjodür.

Gewinnung: Quecksilber (8) und Jod (5) werden mit einander verrieben unter Zusatz von einigen Tropfen Weingeist, bis keine Quecksilberkügelchen mehr zu sehen sind; das Gemisch wird mit Weingeist ausgewaschen und getrocknet.



$$\underset{400}{2Hg} + \underset{254}{2J} = Hg_2J_2$$

Oder: Man verreibe 454 HgJ_2 und 200 Hg (Aequivalente) mit Alkohol fein zusammen, trockene und schwenke die Mischung in einem Glaskolben über einer Weingeistflamme, bis das braune Pulver roth, beim Erkalten gelb wird, vermeide jedoch sorgfältig, dass Schmelzung eintritt. Das so dargestellte Präparat wird bei 70° roth, bei 200° tief violett, schmilzt bei 290° und verdampft bei 300° (bei vorsichtiger Leitung unzersetzt.) — Auch durch Fällung einer

Mercuronitratlösung mittels alkoholischer KaJlösung kann das Präparat (wenn auch minder rein, mit basischem Salz vermischt) erhalten werden.

Eigenschaften: Gelbes, schweres, sehr wenig in Wasser lösliches Pulver, welches unlöslich in Aether und Weingeist ist, durch Tageslicht zersetzt, bei der Behandlung mit KaJ in HgJ_2 übergeführt wird (unter Abscheidung von Hg). Spec. Gew. 7,6.

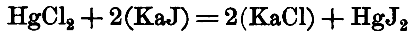
Prüfung auf HgJ_2: mit Weingeist geschüttelt, darf das Filtrat durch H_2S nicht gefällt werden;
„ auf J: mit Weingeist geschüttelt, darf das Filtrat durch Stärkekleisterlösung nicht violett gefärbt werden;
„ auf allgemeine Verunreinigungen; beim Erhitzen auf Platinblech darf kein Rückstand bleiben.

Aufbewahrung: Vor Licht geschützt bei den directen Giften.

Hydrargyrum bijodatum rubrum HgJ_2.

Mercuriumjodid. Quecksilberjodid.

Gewinnung: Man erhält das Quecksilberjodid durch Vermischung einer Sublimatlösung (4 + 72) mit einer Jodkaliumlösung (5 + 16) unter Umrühren, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages.



$$HgCl_2 + 2(KaJ) = 2(KaCl) + HgJ_2$$

Es muss hierbei genau nach Vorschrift gearbeitet werden, weil bei Ueberschuss des Einen oder des Andern leicht Doppelsalze entstehen, welche gelöst bleiben und für die Ausbeute verloren werden. Wird eine siedend heisse Lösung von KaJ mit HgJ_2 gesättigt, so krystallisirt letzteres beim Erkalten in scharlachrothen Octaedern aus.

Eigenschaften: Scharlachrothes, luftbeständiges Pulver, welches fast unlöslich in Wasser, löslich in 130 Th. kaltem, in 20 Th. heissem Weingeist, Aether, Chloroform, Essigsäure, Salpetersäure (spec. Gew. 1,2), in den Lösungen vieler Ammonsalze, Chlor- und Jodmetalle, in Glycerin und fetten Oelen ist. Gesättigten Lösungen in Eisessig, Alkohol und Salpetersäure krystallisirt es in scharlachrothen Quadratoctaedern aus; aus heisser Glycerinlösung krystallisirt es in gelben Prismen. Es wird beim Erhitzen gelb, schmilzt und sublimirt in gelben rhombischen Nadeln, welche mit der Zeit wieder roth werden.

Prüfung auf Verunreinigungen: beim Erhitzen auf Platinblech darf kein Rückstand bleiben;
„ auf Hg_2J_2: beim Lösen in Weingeist darf kein Rückstand bleiben;

Prüfung auf $HgCl_2$: mit Wasser geschüttelt, darf das Filtrat durch KaJ nicht roth gefärbt werden;

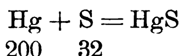
„ auf KaCl, KaJ, $HgCl_2$: mit Wasser geschüttelt, dem ein Tropfen Essigsäure beigemischt wurde, darf das Filtrat durch Silberlösung kaum getrübt werden.

Aufbewahrung: Vor Licht geschützt bei den directen Giften.

Hydrargyrum sulfuratum nigrum HgS.

α. Mercuriumsulfid.

Gewinnung: Aethiops mineralis wird gewonnen durch Zusammenreiben von gleichen Theilen Quecksilber und Schwefel, unter Anwendung gelinder Wärme, bis NHO_3 kein Quecksilber mehr daraus auflöst (NH_4HO kein weisses Amid mehr aus dem Filtrat abscheidet).



$$\begin{array}{l} Hg + S = HgS \\ 200 \quad 32 \end{array}$$

Aus den Atomzahlen ist ersichtlich, dass dieses Präparat nicht das reine Sulfid, sondern eine Mischung desselben mit Schwefel ist. Das echte Sulfid ist durch Fällung einer Mercuriumsalzlösung mittels H_2S oder NH_4HS zu erhalten.

Eigenschaften: Schwarzes, schweres, glanzloses Pulver, welches in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren unlöslich, löslich in Königswasser und in Aetzalkalien ist und, erhitzt, mit blauer Flamme verbrennt.

Prüfung auf Hg: nach dem Schütteln mit Salpetersäure darf das Filtrat durch H_2S nicht schwarz gefällt werden.

„ auf Sb: mit verdünnter HCl erhitzt, darf das Filtrat durch H_2S nicht orange gefällt werden;

„ auf allgemeine Verunreinigungen: beim Erhitzen auf Platinblech darf nur ein höchst unbedeutender Rückstand bleiben.

Nicht mehr officinell.

Hydrargyrum sulfuratum rubrum HgS.

β. Mercuriumsulfid.

Gewinnung: Zinnober wird natürlich, derb und krystallinisch gefunden. Fabrikmässig wird er bereitet durch Sublimation von Quecksilber mit Schwefel bei Ausschluss der Luft, oder durch anhaltendes Schütteln (an Sägemühlen, Balanciers etc.) von verschiedenen Mischungen von Quecksilber, Schwefel, Kalilauge und Wasser, oder durch Digestion des schwarzen HgS mit Schwefelleberlösung, welche freies Alkali enthält.

Eigenschaften: Blendend rothes, in Wasser, Weingeist, HCl und NHO_3, sowie in Aetzkalilösungen unlösliches Pulver, welches löslich ist in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel, beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verbrennt unter Entwicklung von SO_2. Spec. Gew. 8,0.

Prüfung auf Pb (Mennige): Zinnober darf beim Schütteln mit NHO_3 die Farbe nicht verändern;
„ auf Cr: gelinde erwärmt und mit Wasser verdünnt soll das Filtrat farblos sein,
„ auf Hg: und darf durch H_2S nicht gefällt werden;
„ auf As, Sb: mit NaHOlösung erhitzt, darf das Filtrat durch HCl nicht gefällt werden.

Nicht mehr officinell.

Hydrargyrum et Stibium sulfurata.

Aethiops antimonialis.

Ein Gemisch von Hydrargyrum sulfuratum nigrum und Stibium sulfuratum nigrum zu gleichen Theilen.

Hydrargyrum cyanatum $HgCy_2$.

Mercuriumcyanid.

Gewinnung: Man sättigt entweder Blausäure mit Quecksilberoxyd, oder kocht Berliner Blau mit demselben, in Wasser vertheilt, filtrirt, und lässt auskrystallisiren.

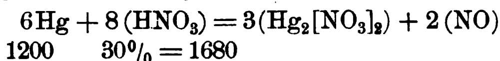
Eigenschaften: Farblose Säulen, welche löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist sind, beim Erhitzen Cyan abgeben (unter Abscheidung von Hg).

Prüfung auf Cl: die mit HNO_3 angesäuerte wässrige Lösung (1:20) darf durch einige Tropfen $AgNO_3$lösung nicht gefällt werden;
„ auf allgemeine Reinheit: es muss beim Erhitzen völlig flüchtig sein.

Hydrargyrum nitricum oxydulatum $Hg_2(NO_3)_2$, $2\,H_2O$.

Mercuronitrat.

Gewinnung: Quecksilber wird mit gleichen Gewichtstheilen Salpetersäure übergossen und kalt gestellt, bis Krystalle entstehen; diese werden durch Erwärmen gelöst, die Lösung wird vom überschüssigen Quecksilber abgegossen und zur Krystallisation hingestellt; die gesammelten Krystalle werden auf Ziegeln getrocknet.



$$6\,Hg + 8\,(HNO_3) = 3\,(Hg_2[NO_3]_2) + 2\,(NO)$$
$$1200 \quad 30\% = 1680$$

(Wendet man NHO_3 in Ueberschuss an, so entsteht **Mercuriumnitrat** (Oxydsalz).

Eigenschaften: Kleine, wasserklare rhombische Tafeln, welche an der Luft etwas verwittern, beim Auflösen in Wasser unter Abscheidung von gelbem, basischem Salz zersetzt werden, in salpetersaurem Wasser aber leicht und unzersetzt löslich sind. (Liquor hydrargyri oxydulati nitrici (10 %). Beim Schütteln mit Kalkwasser müssen die zerriebenen Krystalle eine schwärzliche Farbe annehmen (eine gelbliche oder röthliche würde auf Anwesenheit von Oxydsalz schliessen lassen). Aus der verdünnten wässrigen Lösung fällt NH_4HO schwarzes Mercuroammoniumnitrat (Mercur. solub. Hahnemann), löslich in Essigsäure.

Prüfung auf Oxydsalz: eine unter Zusatz von NHO_3 bewirkte wässrige Lösung, welcher mit NaCl oder HCl das Quecksilberoxydul (als Calomel) ausgefällt worden ist, darf im neutralen Filtrat weder durch H_2S, noch durch $SnCl_2$ verändert werden.

Nicht mehr officinell.

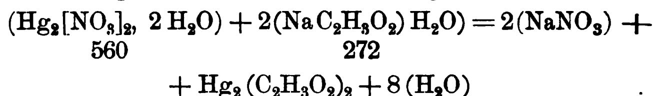
Hydrargyrum aceticum oxydulatum $(C_2H_3O_2)_2Hg_2$.

Mercuroacetat.



$$(CH_3 - CO . O)_2 Hg_2$$

Gewinnung: Entweder durch Fällen der salpetersauren Oxydulsalzlösung durch Natriumacetatlösung:



$$\underset{560}{(Hg_2[NO_3]_2,\ 2\,H_2O)} + \underset{272}{2(NaC_2H_3O_2)\,H_2O)} = 2(NaNO_3) +$$
$$+ Hg_2(C_2H_3O_2)_2 + 8\,(H_2O)$$

oder durch Lösen des frisch gefällten Quecksilberoxyduls in verdünnter Essigsäure und Krystallisirenlassen.

Eigenschaften: Zarte, biegsame, perlartig glänzende, weisse Schuppen, welche an der Luft bald grau werden, löslich sind in 300 Th. Wasser, unlöslich in Weingeist und Aether, erhitzt völlig flüchtig sind unter Entwickelung von Essigsäuredämpfen.

Prüfung auf Oxydsalz: die Lösung in heisser, verdünnter Essigsäure wird durch HCl ausgefällt, das Filtrat darf durch H_2S nicht schwarz gefällt werden.

Aufbewahrung: Vorsichtig, vor Licht geschützt, in gut verschlossenen Gefässen.

Nicht mehr officinell.

Hydrargyrum oleinicum.

Mercuriumoleinat.

Reine Oelsäure löst HgO bei mittlerer Temperatur (70—80°)

vollständig (unreine Oelsäure unter Abscheidung von Hg; dieselbe Reduction wird durch höhere Temperatur bewirkt). Man hält gewöhnlich 10, 20 und 25% haltendes Oleinat vorräthig.

Alle Quecksilberverbindungen, mit Ausnahme des rothen und schwarzen Sulfides, sind sehr energisch wirkende Arzneimittel, und müssen getrennt von den gewöhnlichen Medicamenten aufbewahrt werden.

Gold.

$\overset{'''}{Au} = 197$ (Aequivalentgewicht 65,6).

Vorkommen: Gediegen, eingesprengt in Quarzgesteinen, in Blättchen, Körnern und Stücken im Quarzsande, sowie im Sande der von den Urgebirgen kommenden Flüsse (Ural, Brasilien, Californien, Mexiko, Australien); ferner in Blei-, Kupfer- und Silbererzen.

Gewinnung: Man erhält das Gold entweder durch Abschlämmen des Sandes resp. der gepulverten Quarzmassen, oder durch Behandlung des goldhaltigen Silbers mit concentrirter, heisser Schwefelsäure oder mit Salpetersäure, welche Silber und Kupfer lösen, unter Abscheidung des Goldes (Scheidewasser). Chemisch reines Gold wird erhalten durch Fällung verdünnter Goldchloridlösung durch Eisenchlorür, Oxalsäure oder Eisenvitriollösung (AgCl wird vorher abfiltrirt, $CuCl_2$ bleibt in Lösung):



$$2\,(AuCl_3) + 6\,(FeSO_4) = Fe_2Cl_6 + 2\,(Fe_2[SO_4]_3) + 2\,Au$$

Eigenschaften: Gelbes, stark glänzendes, sehr dehnbares Metall, welches zu feinsten Blättchen ausgehämmert (Aurum foliatum 0,00001 Mm stark) im durchfallenden Lichte grün erscheint, sehr schwer oxydirbar, bei sehr hoher Temperatur flüchtig ist; spec. Gew. 19,5. Es wird von keiner Säure angegriffen, ausser von Königswasser (3 HCl [1,12] und 1 NHO_3 [1,2]), welches Gold löst; ferner löslich ist Gold in Chlorwasser. — Obwohl das Gold dreiwerthig ist, existirt doch eine Reihe von Verbindungen, in welchen es nur einwerthig auftritt; diese Verbindungen müssen als ungesättigte aufgefasst werden.

Prüfung anf Cu: mit NHO_3 digerirt, darf die abgegossene Flüssigkeit durch NH_4HO nicht blau gefärbt erscheinen.

Au_2O, Aurooxyd (Oxydul), Goldmonoxyd. **Au_2O_3, Aurioxyd** (Oxyd). Goldtrioxyd.

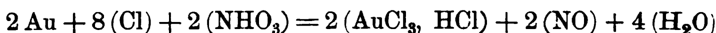
$Au(OH)_3$, Goldhydroxyd, Goldsäure.

Aurum chloratum $AuCl_3$.

Aurichlorid. Goldtrichlorid.

Gewinnung: Das reine Aurichlorid sublimirt in röthlichen Krystallen, wenn Blattgold im Chlorstrom (300°) verbrannt wird. Das Handelspräparat ($AuCl_3$, HCl, 5 H_2O) wird dadurch erhalten, dass man eine Königswasserlösung des Goldes auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft, in wenig Wasser löst und an einen mässig warmen Ort, unter eine Glocke neben Schwefelsäure, zur Krystallisation hinstellt.

Eigenschaften: Gelbe Krystallnadeln oder orangefarbene Blättchen, welche sehr hygroscopisch, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind. Die wässrige Lösung wird durch H_2S schwarz gefällt, der Niederschlag ist in KaCy löslich; durch Zinnchlorür wird ein purpurrother Niederschlag erzeugt (Cassius'scher Goldpurpur, vide Zinn). Mit Chlormetallen werden Doppelsalze gebildet.



$$2\,Au + 8\,(Cl) + 2\,(NHO_3) = 2\,(AuCl_3,\ HCl) + 2\,(NO) + 4\,(H_2O)$$

Auro-Natrium chloratum $AuCl_3$, NaCl, $2H_2O$.

Natrium-Aurichlorid.

Gewinnung: Reines Gold (65) wird in Königswasser (260) gelöst, nach dem Eintrocken Kochsalz (100) zugefügt, auf dem Dampfbade eingedampft und über $CaCl_2$ oder CaO fertig getrocknet.

Eigenschaften: Das officinelle Präparat ist eine Mischung des ideellen Präparates mit NaCl im Verhältniss von 131,6 : 80,6. Gelbe, rhombische Prismen, oder ein orangefarbenes Pulver, welches in Wasser zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit löslich ist und beim Auswaschen mit Weingeist nicht ganz 50 % Rückstand auf dem Filter lassen, mithin 50 % reines $AuCl_3$ enthalten soll.

Prüfung auf Gehalt an $AuCl_3$: beim Glühen im Porcellantiegel müssen nach geschehenem Auslaugen mit Wasser von 0,58 g mindestens 0,15 g (Au) übrig bleiben; bequemer durch Reduction von 1 g in 100 cc Wasser gelöstem Salz mit Eisenvitriol;

„ auf Cu: gelbes Blutlaugensalz darf eine wässrige Lösung nicht rothbraun fällen.

Aufbewahrung: Vorsichtig, in Flaschen, welche mit Glasstöpseln verschlossen sind.

Aurum cyanatum AuCy.

Aurocyanür.

Gewinnung: Goldchlorid wird mit Quecksilbercyanid unter

Befeuchten so lange erhitzt, bis die gelbe Farbe in eine graue übergegangen ist; das gebildete Quecksilberchlorid wird durch Auswaschen mit Weingeist entfernt, das zurückbleibende und getrocknete Cyangold vor Luft geschützt aufbewahrt.

Auro-Natrium subsulfurosum $Au_2S_2O_3$, $3\,Na_2S_2O_3$, $4\,H_2O$.

Natrium-Auro-Dithionit. Unterschwefligsaures Goldoxydul-Natrium.

Gewinnung: Das in der Photographie gebräuchliche Sel d'or wird bereitet durch Versetzen einer neutralen Goldchloridlösung $(1 + 3)$ mit einer Lösung des unterschwefligsauren Natrium $(3 + 4)$ in der Weise, dass nicht eher neue Mengen zugegossen werden, bevor die roth werdende Flüssigkeit wieder völlig farblos geworden ist. Auf Zusatz von Alkohol wird das Dithionit als feiner Krystallbrei ausgeschieden und kann durch nochmaliges Auflösen in Wasser und abermaliges Fällen durch Alkohol gereinigt werden.

Eigenschaften: Weisse, zarte Nadeln, welche leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind.

Platin.

$\overset{''\,\text{II}\,''''}{Pt} = 197{,}4$ (Aequivalentgewicht 49,4).

Vorkommen: Platin findet sich überall dort, wo Gold gefunden wird, und zwar stets gediegen, aber nie rein, sondern legirt mit anderen Metallen (Palladium, Jridium, Osmium, Ruthenium, Gold, Silber, Kupfer, Eisen), meist in runden, abgeplatteten Körnern, jedoch auch in kiloschweren Stücken. (Ural, Brasilien, Californien, Mexiko, Peru, Ostindien, Australien.)

Gewinnung: Verzichtet man auf die Nebengewinnung der sogenannten Platinmetalle, so ist der Abscheidungsprocess aus dem Rohplatin einfacher, als im andern Falle. Aber auch für diesen Fall wird nach mehreren Methoden gearbeitet. Man entzieht entweder den gereinigten Erzen das Gold mit Quecksilber, löst die Erze sodann in Königswasser, fällt die fremden Metalle mit Kaliumhydrat aus, und fällt das Filtrat mit Salmiak; oder, man schmilzt das Rohplatin mit Zink zusammen, und zieht die gemahlene Schmelze mit Schwefelsäure aus (um Zn und Fe zu lösen), behandelt den Rest mit Salpetersäure (welche Fe, Cu und Pd löst) und löst den jetzt erhaltenen Rest in Königswasser; dieses löst Platin (nebenbei auch Os und Jr, jedoch, besonders wenn nicht zu viel freies Chlor vorhanden, nicht in solcher Menge, dass sie bei der weiteren Behandlung von störendem Einfluss sein könnten) und fällt diese Lösung mit Salmiak. Der ausgefällte Platinsalmiak wird getrocknet

und geglüht, der so erhaltene Platinschwamm durch Zusammenschlagen des geglühten Presskuchens comprimirt.

Eigenschaften: Platinmetall ist silberweiss, geschmeidig, sehr schwer flüssig, flüchtig und oxydirbar. Spec. Gew. 21,5. Schwefel, Kohle, Aetzalkalien, Metalloxyde, Nitrate, Kieselsäure und Arsen greifen Platin in der Hitze an, weshalb derartige Körper in Platintiegeln nicht geglüht werden müssen.

Platinmoor ist ein tief schwarzes Pulver, welches erhalten wird durch Auflösen von $PtCl_2$ in kochender NaHO-Lösung und Zusetzen von Weingeist, oder durch Reduction des $PtCl_4$ mit Soda und Zucker.

Platinschwamm ist ein graues, höchst fein zertheiltes Platin, welches erhalten wird durch Glühen des Platinsalmiak; er verdichtet Gase in seinen Poren (mehrere hundert Volumina Sauerstoff) und ruft heftige Oxydationserscheinungen hervor. Bei seiner Anwendung zum Döbereiner'schen Feuerzeug finden durch das beim Oeffnen des Hahnes auf den Platinschwamm strömende Wasserstoffgas, welches durch den, in den Poren desselben verdichteten, zunächst auf der äussersten Fläche befindlichen, Sauerstoff sofort zu Wasser oxydirt wird, und durch die fortwährende Wiederholung dieses Oxydationsprocesses von Schicht zu Schicht, eine zahllose Menge chemischer Actionen statt, durch welche endlich soviel Wärme entwickelt wird, dass Entzündung eintritt.

Platinooxyd. Platinoxydul PtO.
Platinioxyd. Platinoxyd PtO_2.

Beiden Sauerstoffverbindungen entsprechen Hydroxyde.

Platinum chloratum $PtCl_2$.

Platinochlorid. Platinchlorür. Platindichlorid.

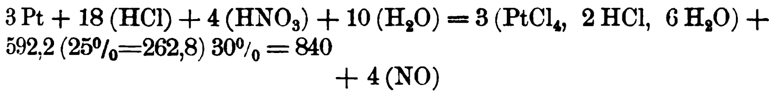
Durch Erhitzen des Platinichlorides zu erhalten; braungrünes, in H_2O lösliches Pulver.

Platinum bichloratum $PtCl_4$, $5 H_2O$.

Platinichlorid. Platinchlorid. Platintetrachlorid.

Gewinnung: Das salzsaure Präparat ist nur auf Umwegen zu erhalten. Das als Reagens gebräuchliche und Handelspräparat, welches die Zusammensetzung $PtCl_4$, $2 HCl$, $6 H_2O$ hat, wird durch Auflösen von Platin in Königswasser erhalten. Die Lösung wird wiederholt bis zur Syrupsconsistenz verdampft, in HCl gelöst, von neuem eingedampft und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis der

Rückstand völlig HNO_3 frei ist. Sodann wird zur Krystallisation gebracht:



$$3\,Pt + 18\,(HCl) + 4\,(HNO_3) + 10\,(H_2O) = 3\,(PtCl_4,\ 2\,HCl,\ 6\,H_2O) +$$
$$592{,}2\ (25\%=262{,}8)\ 30\% = 840$$
$$+ 4\,(NO)$$

Eigenschaften: Rothbraune, nadelförmige, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche, sehr hygroscopische Krystalle, deren wässrige Lösung durch H_2S, auch durch NH_4HS schwarz gefällt wird; der Niederschlag ist in Königswasser und gelbem NH_4HS löslich. NH_4HO fällt goldgelb krystallinischen Platinsalmiak ($PtCl_4$, NH_4Cl). Platinchloridlösung dient als Reagens auf Kaliumverbindungen ($PtCl_4$, 2[KaCl]).

Prüfung auf Gehalt: beliebige Mengen (0,59) des trockenen Salzes müssen beim Glühen im Porzellantiegel 37—38% Pt zurücklassen;

„ auf Jr: eine wässrige Lösung (1 : 10) muss auf Zusatz von NH_4Cl rein gelb (nicht röthlich oder roth) gefällt werden.

Complicirtere Kohlenstoffverbindungen.

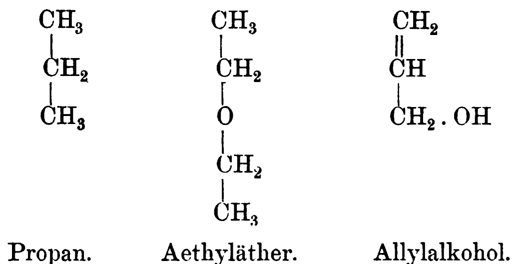
Wie schon im Eingange dieses Buches bemerkt, unterscheidet man einfache und zusammengesetzte Radikale. Erstere bilden die Elemente selbst, letztere Atomgruppen, welche sich bei einer Reihe von Körpern wiederholen, auch bei Zersetzungen nicht verändert werden, sondern sich wie einfache Radicale verhalten (CO, CN, NH_4). Derartige Radicale bilden auch den eigentlichen Kern aller organischen Verbindungen, der complicirteren Kohlenstoffverbindungen überhaupt. Wenn schon im bisher Abgehandelten, bei unorganischen Verbindungen besondere Rücksicht auf die hypothetische Lagerung der Atome im Molekul genommen werden musste, so wird das bei den nun folgenden Verbindungen um so mehr geschehen müssen, als man die Erfahrungen, welche zum Aufbau des ganzen chemischen Lehrkörpers in seiner heutigen Beschaffenheit dienten, vorzugsweise bei den letzteren gemacht und in ihrer Anwendung erst auf die ersteren übertragen hat. Insbesondere tritt hier neben der angenommenen Verschiedenwerthigkeit der Elementaratome die mannigfache Bindung der Kohlenstoffatome unter einander als Hypothese in den Vordergrund.

Schon früher wurde der Kohlenstoff als vierwerthiges Element bezeichnet. Sind daher seine vier Affinitätsvalenzen durch gleichwerthige Atomgruppen abgesättigt, so liegt eine geschlossene Verbindung vor, welche unfähig ist, noch andere Stoffe in sich aufzunehmen ($O = C = O$, $N \equiv C - H$), zum Gegensatz von ungeschlossenen Verbindungen, welche zum Eintritt neuer Stoffe behufs völliger Absättigung einladen ($O = C =$, $N \equiv C -$). Sowie aber zwei und mehrere Atome Kohlenstoff zusammentreten, so erscheint derselbe nicht mehr vierwerthig, sondern weniger werthig; es sind Werthigkeiten verschluckt worden, in einander aufgegangen zur festeren Verknüpfung der Atomgruppen. Derartige Bindung der Atome kann verschiedenartig sein. Während bei den sogenannten Fettkörpern eine einfache Bindung stattfindet, derart, dass von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen je eine Werthigkeit verschwin-

det, so dass von den ursprünglich schlummernden acht Werthigkeiten nur sechs zur Wirksamkeit gelangen ($\equiv C - \cdot - C \equiv$), wird bei anderen Guppen eine doppelte ($= C = : = C =$), und bei weiter anderen eine dreifache Bindung von Werthigkeiten ($- C \equiv : \equiv C -$) angenommen. Die Gruppirung der Kohlenstoffatome unter einander bildet das Kohlenstoffskelett, den Kohlenstoffkern der organischen Verbindungen. Solcher Kerne können mehrere in einer Verbindung vorhanden sein; sie werden alsdann durch ein fremdes Elementaratom mit einander verknüpft, wie im Methylsulfid, ($H \equiv C - S - C \equiv H$).

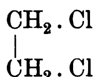
Sind nun sämmtliche freie Valenzen eines Kohlenstoffkernes durch Wasserstoff abgesättigt, so liegen geschlossene Verbindungen vor, gesättigte Kohlenwasserstoffe, welche die Grundsteine für das Lehrgebäude der organischen Chemie abgeben (CH_4, C_2H_6, C_3H_8 u. s. w.). In diesen Verbindungen ist der Wasserstoff substitutionsfähig. Wird in denselben thatsächlich ein Atom H durch irgend einen anderen gleichwerthigen Körper ersetzt ($CH_3 . Cl$, $C_2H_5 . Br$, C_3H_7J), so verbleiben von der ursprünglichen Verbindung bestimmte Reste, welche als Radicale, und zwar im vorberegten Falle einwerthige Radicale, angesprochen werden müssen. — Würden in denselben Körpern zwei Atome H ersetzt worden sein ($C_2H_4 . Cl_2$, $C_3H_6 . J_2$), so würden zweiwerthige Radikale in denselben angenommen werden müssen. Im Allgemeinen ergiebt sich die Werthigkeit eines Radicales aus der Differenz aller wirksamen Verwandtschaftseinheiten, die Summe der Kohlenstoffvalenzen als Hauptfactor betrachtet (Radical $\overset{\prime}{C_2}H_5$; $2\overset{\prime\prime\prime\prime}{C} = 6$, $5\dot{H} = 5$, $6 - 5 = 1$; Radical $\overset{\prime}{C_2}H_3O$; $2\overset{\prime\prime\prime\prime}{C} = 6$, $3\dot{H} = 3$, $\ddot{O} = 2$, $6 - (3 + 2) = 1$).

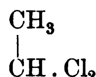
Die Stellung der Kohlenstoffatome im Molekul einer organischen Verbindung, schematisch gedacht, kann verschiedenartig aufgefasst werden; insbesondere spricht man von einer stabförmigen und von einer ringförmigen Anordnung, oder von einer offenen und einer geschlossenen Kette.



Propan. Aethyläther. Allylalkohol.

So zeigen die vorstehenden drei Formeln die stabförmige Anordnung der Kohlenstoffatome, wobei die mittlere Figur die Anwesenheit zweier Kohlenstoffkerne, welche durch ein fremdes Element zusammengehalten werden, erkennen lässt, während die letzte Figur die doppelte Verankerung dreier Kohlenstoffatome mit dem dadurch bewirkten Verschwinden zweier Verwandtschaftseinheiten desselben andeutet. Diese Gruppirungen lassen ein Anfangs- und ein Endglied erkennen (offene Kette) und bieten dadurch für mancherlei Erscheinungen eine willkommene Aufklärung (Jsoalkohole). Ausserdem wird durch dieselben eine gute Einsicht in die Constitution unzähliger Substitutionsprodukte und Derivate gegeben, da es von Wichtigkeit ist, zu erkennen, wo (an welchem chemischen Orte) die Substitution bezw. eine chemische Veränderung überhaupt stattgefunden hat, wie denn z. B.:

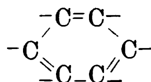




das Aethylenchlorid und das Aethylidenchlorid

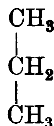
zwei vollständig verschiedene Körper sind.

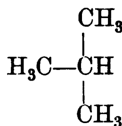
Die ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome wird durch folgende Figur erläutert:

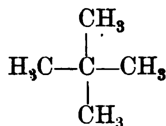


Hier erscheint jedes einzelne Kohlenstoffatom nach einer Seite mit einer Affinivalenz, nach der anderen Seite mit zwei Affinivalenzen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom verschmolzen, so dass von den ursprünglich im Kohlenstoff ruhenden vier Valenzen nur eine als zur Wirksamkeit gelangend übrig erscheint. Im Skelett selbst ist weder Anfang noch Ende, weshalb man auch von einer geschlossenen Kette spricht.

Wenn in beiden Fällen ein Kohlenstoffatom, welches mit zwei anderen der Kette durch Affinitäten verbunden ist, sich noch mit Kohlenstoffatomen neuer Moleküle, die sich ausserhalb der Kette befinden, vereinigt, so entstehen Seiten- oder Nebenketten:







Während die einfache Bindung von Kohlenstoffvalenzen bei sämmtlichen fetten Körpern stattfindet, ist die dreifache Bindung bei den aromatischen Körpern normal.

Als Radicale fungiren sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Moleküle. Die ersteren liefern beim Hinzutritt von Hydroxyl Alkohol und werden daher Alkoholradicale genannt (CH_3 Methyl, CH_3OH Methylalkohol); die letzteren liefern in Verbindung mit Hydroxyd Säuren und werden daher Säureradicale genannt (C_2H_3O Acetyl, $C_2H_3O . OH$ Essigsäure). Ueber ihre Basicität ist bereits oben Näheres mitgetheilt worden.

Kohlenwasserstoffe.

Aethane oder Paraffine.

Es wird nach den voraufgegangenen Mittheilungen erklärlich erscheinen, dass man die Art und Weise der Bindung der Kohlenstoffatome bei der Eintheilung der Gruppen zur Grundlage genommen hat. In den Aethanen sind die Kohlenstoffatome durchweg in einfacher Bindung vorhanden. Sämmtliche Glieder dieser Gruppe bilden eine homologe Reihe, an deren Spitze das Methan (Sumpfgas) steht, weshalb man die Gruppe auch als Sumpfgasreihe bezeichnet:

Methan . . .	CH_4,
Aethan . . .	C_2H_6,
Propan . . .	C_3H_8,
Butan . . .	C_4H_{10},
Pentan . . .	C_5H_{12},
Hexan . . .	C_6H_{14} u. s. w.

Die ersten Glieder dieser Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die mittleren flüssig, die mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt fest (Paraffine). — Der Wasserstoff in diesen Körpern ist durch Halogene sehr leicht substituirbar. Die hierbei verbleibenden Reste (Alkoholradikale) werden, je nachdem sie ein-, zwei- oder dreiwerthig erscheinen, als Alkyle, Alkylene oder Alkine bezeichnet.

Methyl CH_3,	Methylen CH_2,	Methin CH,
Aethyl C_2H_5,	Aethylen C_2H_4,	Aethin C_2H_3,
Propyl C_3H_7,	Propylen C_3H_6,	Propin C_3H_5 u. s. w.

Dementsprechend werden die Glieder der Sumpfgasreihe auch wohl als Alkoholradikal-Wasserstoffe bezeichnet:

Methylwasserstoff CH_3H, Aethylwasserstoff C_2H_5H u. s. w.

Methan CH_4.

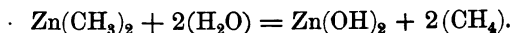
Sumpfgas. Grubengas. Leichter Kohlenwasserstoff.

Vorkommen und Gewinnung: Das leichte Kohlenwasserstoffgas kommt vor im Schlamm stehender Gewässer (Sumpfgas), in Bergwerken (Grubengas) mit Luft vermischt (schlagende Wetter), strömt aus der Erde (heiliges Feuer zu Baku) und kann erhalten werden durch Erhitzen des Natriumacetats mit Natronkalk:



$$C_2H_3O . ONa + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4$$

oder durch Zersetzung von Zinkmethyl mit Wasser:



$$Zn(CH_3)_2 + 2(H_2O) = Zn(OH)_2 + 2(CH_4).$$

Eigenschaften: Farb- und geruchloses, brennbares, nicht giftiges, permanentes, in Wasser wenig lösliches Gas, welches mit atmosphärischer Luft ein höchst explosibles Gemenge bildet, in der Weissglühhitze in seine Bestandtheile zerfällt; durch Zuführung von Chlor ist sämmtlicher Wasserstoff in dieser Verbindung zu ersetzen, es entstehen nach einander CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4, von welchen das vorletzte Glied das Chloroform, das letzte den Chlorkohlenstoff darstellt. Spec. Gew. 0,559 (Luft = 1).

Aethan C_2H_6.



$CH_3 — CH_3$.

Dimethyl.

Ein farb-, geruch- und geschmackloses brennbares Gas, welches Kolbe bei der galvanischen Zersetzung der Essigsäure erhielt, sonst auf verschiedene Weise dargestellt werden kann, so durch Erhitzen gleicher Theile Jodäthyl, Zinkfeile und Wasser in verschlossenen Röhren. — Es kommt im Leuchtgas und im amerikanischen Petroleum vor. Spec. Gew. 1,037 (Luft = 1).

Propan C_3H_8.



$CH_3 — CH_2 — CH_3$.

Dieser Körper, wie alle folgenden Homologen bis mit 14 At. C, ist im amerikanischen Petroleum enthalten und durch fraktionirte Destillation aus demselben isolirt worden.

Das Rohpetroleum entquillt vielen Stellen der Erde (N.- und S.-Amerika, Galizien, weniger Syrien, Indien, Italien, Deutschland). Es wird, bevor es als Leuchtmaterial verwendet wird, rectificirt, und von den, bei geringeren Graden siedenden, unter Umständen explosiblen Kohlenwasserstoffen durch fraktionirte Destillation befreit. Dasjenige, was zwischen 18—36° übergeht, kommt unter dem

Namen Rhigolen in den Handel, das zwischen 36—50° Uebergehende als Comadol, Sherwoodoil; zwischen 50—60° geht Petroleumäther über, zwischen 60—80° Gasoline (Keroselen, Benzin), zwischen 80—120° Ligroine, zwischen 120—150° Putzöl (Terpentinölsurrogat), zwischen 150—250° Brennpetroleum, darüber hinaus Schmieröle (Paraffinöle), die unter verschiedenen Namen in den Handel kommen; endlich Paraffin, über 300° siedend. Amerikanisches Petroleum ist arm an Paraffin, indisches, von Rangoon, ist reich daran (40 %). Eine Art Paraffin ist das Vaselin, welches durch Erhitzen und Bleichen der Petroleumrückstände gewonnen wird. Ozokerit (Erdwachs) ist eine Paraffinart, welche in Galizien gegraben wird. Durch Reinigen desselben (Behandeln mit Schwefelsäuren, Entsäuern, Bleichen) wird das Ceresin erhalten. Eine Mischung von 1 Th. Ceresin und 4 Th. Paraffinöl (Vaselinöl) ist unter dem Namen

Adeps mineralis

officinell. Ersteres bildet eine mikrokrystallinische Masse und schmilzt bei 74—80°, letzteres soll ein spec. Gew. von 0,840—0,845 haben. Das Mineralfett soll weiss, durchscheinend, von Salbenconsistenz sein und bei 35—40° schmelzen. Weingeist, gekocht mit demselben, darf keine saure Reaction annehmen; Natrium muss sich blank darin erhalten; Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84), einen Tag mit dem Fette im Wasserbade belassen, darf weder gebräunt werden, noch die Farbe des Fettes verändern.

Dasjenige, was bei einer Temperatur von 55—75° übergeht, ist unter dem Namen

Petroleum depuratum

an Stelle von Benzin und Petroleumäther officinell geworden. Es bildet eine wasserklare, höchst flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,640 — 0,670. Mit einem Viertelvolum weingeistiger Ammonflüssigkeit, der eine kleine Quantität Silbernitrat zugesetzt ist, gekocht, darf die Ammonflüssigkeit nicht gebräunt werden, eine Reaction, welche eintritt bei der Verwendung eines Destillates aus schwefelhaltigen, bituminösen Schiefern oder Kohlen. Schüttelt man 2 Th. Petroleum mit 1 Th. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) und 4 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1,25), so darf sich das Gemenge nicht färben, auch nicht Bittermandelölgeruch entwickeln (Benzol, Steinkohlenbenzin).

Das zum Brennen bestimmte Petroleum soll bei einem Siedepunkt von 150° ein spec. Gew. von 0,80 haben, und mit einem brennenden Körper für sich nicht zu entzünden sein. Für die technische

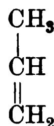
Prüfung mit dem Abel'schen Apparat sind gesetzliche Bestimmungen erlassen.

Italienisches Petroleum ist röthlich, schimmert stark blau, hat ein spec. Gew. von 0,75—0,80 und enthält viel Brandharz.

Alkylene oder Olefine.

In den Alkylenen, an deren Spitze das Aethylen (Aethylenreihe) steht, befinden sich zwei Kohlenstoffatome in doppelter Bindung.



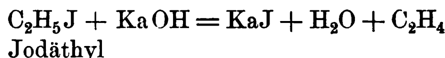


Aethylen. Propylen.

Diese Kohlenwasserstoffe

(Methylen	CH_2 existirt nicht)
Aethylen	C_2H_4
Propylen	C_3H_6
Butylen	C_4H_8
Amylen	C_5H_{10}
Hexylen	C_6H_{12} u. s. w.

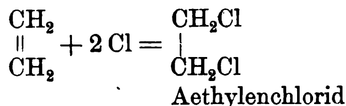
finden sich natürlich in den nicht amerikanischen Petroleumarten und können durch Behandlung der Halogenverbindungen einatomiger Alkoholradicale mit alkoholischer Kalilauge erhalten werden.



$$C_2H_5J + KaOH = KaJ + H_2O + C_2H_4$$

Jodäthyl

Während bei Einwirkung der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe überall Substitutionsproducte unter Ausscheidung von Wasserstoff entstehen, werden unter gleichen Umständen bei diesen Kohlenwasserstoffen Additionsproducte gebildet, wobei die ursprünglich zweifache Kohlenstoffbindung gelockert wird und in einfache Bindung übergeht:



$$CH_2{=}CH_2 + 2\,Cl = CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

Aethylenchlorid

Auch die Alkylene bilden, wie die Ethane, eine homologe Reihe, deren unterste Glieder gasförmig, deren Mittelglieder flüssig und deren Glieder mit höherem Kohlenstoffgehalt fest sind.

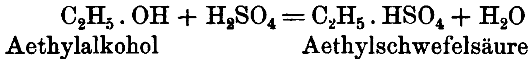
Aethylen C_2H_4.



$$CH_2 = CH_2.$$

Elayl. Oelbildendes Gas. Schwerer Kohlenwasserstoff.

Vorkommen und Gewinnung: Bestandtheil des Leuchtgases, welcher auch erhalten wird bei Einwirkung wasserentziehender Substanzen auf Aethylalkohol:



$$C_2H_5 . OH + H_2SO_4 = C_2H_5 . HSO_4 + H_2O$$

Aethylalkohol — Aethylschwefelsäure



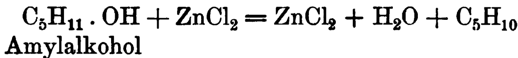
$$C_2H_5 . HSO_4 = H_2SO_4 + C_2H_4$$

Eigenschaften: Farbloses, übelriechendes, giftiges, coercibles Gas, welches, entzündet, zu Wasser und Kohlensäure verbrennt, durch ein glühendes Rohr geleitet in seine Componenten zerfällt, mit atmosphärischer Luft ein explosibles Gemenge liefert. Spec. Gew. 0,987 (Luft = 1). Mit Chlor vereinigt es sich zu einer schweren, ölartigen Flüssigkeit (ölbildendes Gas).

Propylen C_3H_6 — Butylen C_4H_8.

Amylen C_5H_{10}.

Gewinnung: Man übergiesst (1,5) Chlorzink mit (1) Amylalkohol, lässt 24 Stunden hindurch stehen und destillirt. Das Destillat wird fractionirt; das erste Dritttheil (bis 50°) des Uebergehenden ist reines Amylen, das zweite Drittheil (bis 80°) ist durch Kohlenwasserstoffe verunreinigtes Amylen, das letzte Dritttheil ist fast reiner Amylalkohol, der zur Bereitung neuen Amylens benutzt werden kann.



$$C_5H_{11} . OH + ZnCl_2 = ZnCl_2 + H_2O + C_5H_{10}$$

Amylalkohol

Eigenschaften: Wasserklare, brennbare, bei 35—40° siedende Flüssigkeit, welche sich direct mit den Haloiden verbindet; Spec. Gew. 0,66.

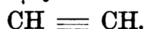
Acetylene.

Nur das erste Glied dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen, in welchen entweder zwei Kohlenstoffatome durch dreifache Bindung, oder zweimal zwei derselben durch doppelte Bindung vereinigt sind, ist näher bekannt.

Acetylen	C_2H_2
Allylen	C_3H_4
Crotonylen	C_4H_6
Valerylen	C_5H_8
Hexoylen	C_6H_{10} u. s. w.

Auch diese finden sich theilweise im Leuchtgase oder werden durch Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf die Bromadditionsproducte der Alkylene erhalten.

Acetylen C_2H_2.



$CH \equiv CH$.

Vorkommen und Eigenschaften: Farbloses, brennbares, giftiges Gas vom spec. Gew. 0,92 (Luft = 1), welches dem Leuchtgase den ihm eigenthümlichen Geruch ertheilt und mit Hülfe des elektrischen Funkens direct aus seinen Componenten dargestellt werden kann. Es entsteht ausserdem bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Bromäthylen, beim Erhitzen von Chloroform mit Natrium und wird von Kaliumpermanganat zu Oxalsäure oxydirt. Durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung geleitet, wird rothes Cuproacetyloxyd ausgeschieden. (Erkennung.)

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Monochloräthan CH_3Cl.

Methylchlorid.

Gewinnung und Eigenschaften: Das Chlormethyl bildet sich bei Einwirknng von Chlor auf Sumpfgas, beim Erhitzen des Methylalkohol mit Kochsalz und Schwefelsäure und entsteht aus einer Mischung von gleichen Volumen Chlor und Sumpfgas unter Einwirkung des zerstreuten Tageslichtes. Es ist ein farbloses, angenehm riechendes, brennbares, bei —22° flüssig werdendes Gas, welches in Wasser und Weingeist löslich ist. — Wird zur technischen Verwendung in der Theerfarbenfabrikation aus den Destillationsprodukten der Melassenschlempe gewonnen.

Dichlormethan CH_2Cl_2.

Methylenchlorid.

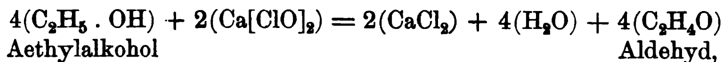
Gewinnung und Eigenschaften: Das Methylenchlorid entsteht durch fortgesetzte Chlorirung des Monochlormethans und wird durch Behandeln des Methylenjodides mit Chlor erhalten. — Es ist eine farblose, süsslich riechende, brennbare Flüssigkeit, welche wenig

löslich in Wasser ist, bei 40° siedet und an der Luft bald zersetzt wird. Spec. Gew. 1,351.

Trichlormethan $CHCl_3$.

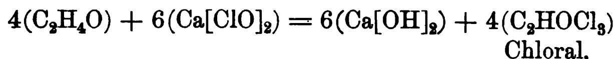
Chloroform. Formyltrichlorid.

Gewinnung: Vorschriften für Bereitung des Chloroforms existiren sehr viele, so von Dumas und Péligot, von Soubeiran, Duflos, Böttcher u. A. Man erhält es entweder durch Einwirkenlassen von Chlorkalk auf Weingeist und Destillation dieses Gemisches, oder aus dem Chloral, wie es durch anhaltendes Chloriren des Weingeistes erhalten wird. Die erstere Methode der Chloroformbereitung spiegelt sich in folgenden Gleichungen ab:



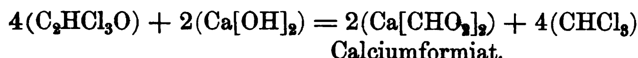
$$4(C_2H_5 . OH) + 2(Ca[ClO]_2) = 2(CaCl_2) + 4(H_2O) + 4(C_2H_4O)$$

Aethylalkohol — Aldehyd,



$$4(C_2H_4O) + 6(Ca[ClO]_2) = 6(Ca[OH]_2) + 4(C_2HOCl_3)$$

Chloral,



$$4(C_2HCl_3O) + 2(Ca[OH]_2) = 2(Ca[CHO_2]_2) + 4(CHCl_3)$$

Calciumformiat.

Das Chlor des Chlorkalkes wirkt auf den Alkohol ein, bildet zunächst Aldehyd, sodann Trichloraldehyd (Chloral), und dieses wird durch das anwesende Calciumhydrat zu ameisensaurem Calcium und Chloroform umgesetzt. Folgende Verhältnisse sind von verschiedenen Seiten angegeben und empfohlen:

1. 1 Chlorkalk (22%), 24 Wasser, 0,15 Weingeist (70%) werden schnell auf 70° erhitzt; sodann wird das Feuer entfernt — das Chloroform destillirt in Folge der Selbsterhitzung des Gemisches über.

2. 100 Chlorkalk, 18 Aetzkalk mit Wasser zum Brei angerührt, werden bei gelinder Hitze mit 12 Weingeist destillirt.

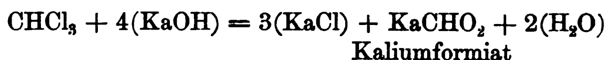
2. 100 Chlorkalk, 400 Wasser, 17,3 Weingeist (90%) werden schnell auf 52° erwärmt. sodann bei sehr mässiger Hitze destillirt.

In allen Fällen darf die Retorte höchstens bis zu einem Drittel ihres Raumes von den zur Anwendung kommenden Substanzen gefüllt sein. Die Reinigung des aus zwei Schichten bestehenden Destillates geschieht durch Trennung der unteren, schwereren, chloroformhaltigen Flüssigkeit von der oberen alkoholhaltigen, Schütteln der ersteren mit Wasser, um Weingeist zu entfernen, 24stündiges Maceriren mit Chlorcalcium, um Wasser zu entfernen, Schütteln mit Sodalösung zur Entfernung des Chlors, Schütteln mit conc. Schwefelsäure zur Zerstörung der brenzlichen Substanzen und endlich Rectification aus dem Wasserbade mit eingelegtem Thermometer.

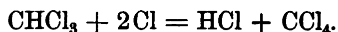
Die zweite, oben angeführte Methode der Chloroformbereitung beruht auf denselben Grundsätzen, wie die erste, nur dient hier zur

Zersetzung des Chlorals anstatt des Calciumhydroxydes ein Alkalihydroxyd. Das beim Chloriren des absoluten Alkohols durch ununterbrochene Zufuhr von Chlor entstandene Chloral wird durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure in Metachloral übergeführt; diese wallrathähnliche Masse wird abgehoben, getrocknet und zerrieben, durch Digestion mit Aetznatronlauge zersetzt und der Destillation unterworfen; das Destillat wird ebenfalls rectificirt.

Eigenschaften: Wasserklare, völlig flüchtige Flüssigkeit, welche eigenthümlich riecht, süsslich schmeckt, betäubend wirkt; mischbar mit Weingeist, Aether und Oelen ist, Fette, Harze, Campher löst, bitteren Körpern die Bitterkeit entzieht (Aloe, Chinin). Die Pharmacopöe verlangt bei einem Siedepunkt von 61—62° ein spec. Gew. von 1,485 bis 1,490 (bei einer Temperatur von 15°), was einem Alkoholgehalt von 0,5 % entsprechen würde. Reines Chloroform hat, nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Rump und Biltz, ein spec. Gew. von 1,502 und siedet bei 62°. Ein Gehalt von 0,125 % Alkohol erniedrigt das spec. Gew. des reinen Chloroforms um 0,002 (Rump). Das Chloroform wird unter Einwirkung des Lichtes leicht zersetzt; die Zersetzung wird eingeleitet durch wässrige Feuchtigkeit. Die Zersetzungsprodukte können sein Chlorwasserstoff, freies Chlor, Carbonylchlorür (Phosgengas) (Schacht). Ein geringer Zusatz von Alkohol schützt das Chloroform vor dieser Selbstentmischung. Als Wirkung wird die Feuchtigkeit absorbirende Eigenschaft des Alkoholes angegeben (Rump). Kalium und Natriummetall sind ohne Einwirkung auf reines Chloroform; beim Erhitzen des Chloroforms in verschlossener Röhre mit weingeistiger Kalilösung zerfällt es in Salzsäure und Ameisensäure; unter Einwirkung von Chlor zerfällt es in Salzsäure und Chlorkohlenstoff.



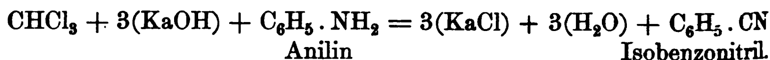
$$CHCl_3 + 4(KaOH) = 3(KaCl) + \underset{\text{Kaliumformiat}}{KaCHO_2} + 2(H_2O)$$



$$CHCl_3 + 2Cl = HCl + CCl_4.$$

Das Chloroform ist schwierig zu entzünden, brennt aber im Docht mit grüngesäumter Flamme.

Erkennung: Wird Chloroform mit alkoholischer Kalilösung unter Zusatz von Anilin erwärmt, so tritt der die Bildung eines Isonitrils anzeigende widrige und durchdringende Geruch auf.



$$CHCl_3 + 3(KaOH) + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 . NH_2} = 3(KaCl) + 3(H_2O) + \underset{\text{Isobenzonitril.}}{C_6H_5 . CN}$$

Prüfung auf spec. Gew. und Siedepunkt:
" auf Wasser: Kaliummetall darf keine Gasentwickelung hervorrufen;

Prüfung auf allgemeine Verunreinigungen: 20 g Chloroform, mit 15 g H_2SO_4 in 3 cm weitem Stöpselglase geschüttelt, dürfen die letztern innerhalb einer Stunde nicht dunkel färben (aber auch nicht gefärbt werden);

„ auf HCl und Cl: Chloroform, mit Wasser geschüttelt, darf an letzteres Nichts abgeben, was Lackmuspapier röthet oder bleicht;

„ auf Cl: ebensowenig darf das betreffende Wasser, mit volumetrischer Silberlösung vermischt, getrübt werden; Chloroform, tropfenweis durch eine mindestens 3 cm starke Schicht Jodkaliumlösung gelassen, darf nicht gefärbt erscheinen.

Aufbewahrung: Vom Licht entfernt, in sehr gut verschlossenen Gefässen.

Tetrachlormethan CCl_4.

Carboneum chloratum. Kohlenstofftetrachlorid.

Gewinnung und Eigenschaften: Letztes Glied der bei der unbegrenzten Chlorzuführung zu Methan entstehenden Reihe von gechlorten Substitutionsprodukten:



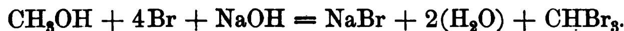
$$CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, CHCl_3, CCl_4.$$

Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche unlöslich in Wasser ist, bei 77° siedet, unter —25° erstarrt und beim Durchleiten durch glühende Röhren in Chlor, Einfach- und Anderthalb-Chlorkohlenstoff zerfällt. Spec. Gew. 1,63. (Einfach-Chlorkohlenstoff C_2Cl_4, Tetrachloräthylen; Anderthalbchlorkohlenstoff C_2Cl_6, Hexachloräthan.)

Tribrommethan $CHBr_3$.

Bromoform. Formyltribromid.

Gewinnung und Eigenschaften: Das Bromoform entsteht bei Einwirkung von Brom auf Methylalkohol bei Gegenwart von Alkalien:



$$CH_3OH + 4Br + NaOH = NaBr + 2(H_2O) + CHBr_3.$$

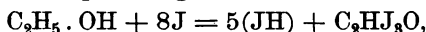
Das abgeschiedene Bromoform wird gewaschen, getrocknet und rectificirt. Es bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 150° siedende, bei —9° erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gew 2,75, ist wenig löslich in Wasser und wird durch Einfluss von Licht und Luft leicht zersetzt.

Trijodmethan CHJ_3.

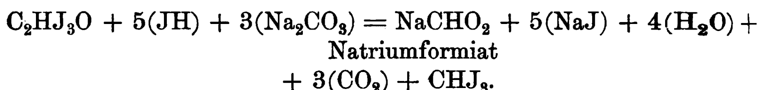
Jodoform. Formyltrijodid.

Gewinnung: Nach Filhol: 2 Theile Soda werden in 10 Theilen Wasser gelöst; die Lösung wird mit 1 Theil Weingeist (91 %)

vermischt, die Mischung auf 60—80° erwärmt und allmälig 1 Theil Jod in dieselbe eingetragen. Der entstehende Niederschlag von Jodoform wird nach dem Erkalten gesammelt, die von demselben getrennte, NaJ und $NaJO_3$haltige, Flüssigkeit wird von Neuem mit 2 Theilen Soda unter Zufügung von 1 Theil Alkohol versetzt und jetzt ein continuirlicher Strom gewaschenen Chlorgases durch dieselbe geleitet, so lange noch Jod ausgeschieden bezw. die Flüssigkeit wieder entfärbt wird durch Jodoformneubildung. Das sich wiederum abscheidende Jodoform wird gesammelt, mit der zuerst gewonnenen Menge vereinigt, mit kaltem Wasser abgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.



$$C_2H_5 . OH + 8J = 5(JH) + C_2HJ_3O,$$



$$C_2HJ_3O + 5(JH) + 3(Na_2CO_3) = NaCHO_2 + 5(NaJ) + 4(H_2O) + 3(CO_2) + CHJ_3.$$

Natriumformiat

Der Process verläuft vollständig conform mit dem bei der Chloroformbereitung stattfindenden Processe.

Nach dem Bouchardatschen Verfahren wird eine Mischung von Bibarconatlösung und Jod in einer Retorte auf 80° erhitzt unter Anlegung einer Vorlage; der klaren Flüssigkeit wird so lange Jod zugesetzt, als noch Entfärbung eintritt; das Destillat wird mit dem Retorteninhalt wieder vereinigt und (nachdem etwa überschüssig zugesetztes Jod durch Kalilauge absorbirt und die Flüssigkeit völlig entfärbt ist) zur Abscheidung des Jodoforms bei Seite gestellt. Die überstehende Flüssigkeit enthält jodsaures Kalium, welches durch Glühen mit Kohle reducirt und zur Gewinnung von Jodkalium verwendet werden kann.

Eigenschaften: Kleine, glänzende, gelbe, schlüpfrig anfühlbare Blättchen, welche safranartig aetherisch riechen, metallisch scharf schmecken, bei 115—120° schmelzen, mit Wasserdämpfen flüchtig sind; sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, löslich in 80 Theilen kaltem, in 10 Theilen siedendem Weingeist und in 6 Theilen Aether. Spec. Gew. 2,0.

Prüfung auf allgemeine Verunreinigungen: es muss beim Erhitzen auf Platinblech völlig flüchtig sein;
„ auf NaJ: mit Wasser geschüttelt, darf das Filtrat durch $AgNO_3$ nicht verändert werden.

Aufbewahrung: Vorsichtig in gut verschlossenen Gefässen.

Monochloräthan C_2H_5Cl.

Aethylchlorid. Leichter Salzäther.

Gewinnung und Eigenschaften: Farblose, aetherartig riechende, leicht entzündliche, bei 12° siedende Flüssigkeit, welche mit

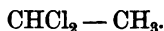
Wasser (50 Theilen), Weingeist und Aether klar mischbar ist, durch Destillation einer Mischung von (2) NaCl, (1) SH_2O_4 und (1) Aethylalkohol, bei guter Waschung, Trocknung und Kühlung des Destillates erhalten werden kann und durch Zuführung von Chlor allmälig unter entsprechender Wasserstoffausscheidung derart zersetzt wird, dass das letzte Glied der entstehenden Reihe den Anderthalbchlorkohlenstoff (C_2Cl_6) bildet.

Spiritus aetheris chlorati.

Gewinnung: Ein Kolben, welcher 120 Theile Wasser fasst, wird bis zum Halse mit Braunsteinstücken angefüllt, welche mit 6 Theilen Salzsäure und 24 Theilen Weingeist übergossen werden. Hiervon werden bei guter Kühlung 25 Theile abdestillirt. Das Destillat wird mit Kalkhydrat geschüttelt und bei gelinder Wärme rectificirt.

Eigenschaften: Wasserklare, grün brennende Flüssigkeit, welche nicht sauer reagiren darf, und ein spec. Gew. von 0,838 bis 0,842 haben muss. Während bei Einwirkung von HCl auf Aethylalkohol leichter Salzäther entsteht, wird bei Einwirkung von Cl schwerer Salzäther, ein Gemisch verschiedener Chlorsubstitutionsprodukte gebildet. Die Flüssigkeit hat daher keine constante Zusammensetzung, denn wenn auch Aethylchlorür vorhanden ist, so treten doch ausserdem Aldehyd, Trichloraldehyd, Tetrachloräthyl nebst Alkohol in verschiedenen Mengen darin auf. Bei langer Aufbewahrung unter Zutritt der Luft geht der Aldehyd in Essigsäure über; diese wirkt auf neue Mengen Alkohol ein, Essigäther bildend, und dem Spiritus den angenehmen Geruch ertheilend.

α. Dichloräthan $C_2H_4Cl_2$.



$CHCl_2 — CH_3$.

Aethylidenchlorid.

Gewinnung und Eigenschaften: Farblose, ätherisch riechende, brennbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,182, welche bei 58° siedet und beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung Monochloräthylen (Vinylchlorür, C_2H_3Cl) bildet. Es entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Aethan und von Phosphorpentachlorid auf Acetaldehyd. Das Aethylidenchlorid ist isomer mit

β. Dichloräthan.



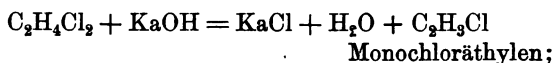
$CH_2Cl — CH_2Cl$.

Aethylenchlorid. Elaylchlorür. Liquor Hollandicus.

Gewinnung: Der Liquor Hollandicus wird erhalten, wenn man in einem Kolben durch Erhitzen von (1) Alkohol mit (4)

Schwefelsäure (mit Sand zum Brei angerührt) Elayl entwickelt, und dieses in eine, Chlormischung enthaltende, ($1\,MnO_2$, $2NaCl$, $3H_2O$, $4SH_2O_4$) tubulirte Retorte leitet, aus welcher bei gelinder Erwärmung Elaylchlorür in die Vorlage überdestillirt. Das Destillat wird mit Sodalösung geschüttelt, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Eigenschaften: Klare, süsslich riechende Flüssigkeit, welche entzündet, mit grüner Flamme verbrennt; spec. Gew. 1,255 bei 15°, Siedepunkt 85°. Beim Erwärmen mit weingeistiger Kalilösung wird sie zersetzt:



$$C_2H_4Cl_2 + KaOH = KaCl + H_2O + C_2H_3Cl$$

Monochloräthylen;

desgleichen bei längerer Einwirkung des directen Sonnenlichtes.

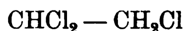
Prüfung auf spec. Gew. und Siedepunkt;

„ auf Säuren und Chlor: mit Wasser geschüttelt, darf letzteres Lackmuspapier weder röthen, noch bleichen,

„ auf HCl: auch darf dasselbe durch Silberlösung nicht getrübt werden.

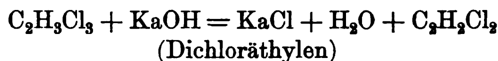
Aufbewahrung: In gut verschlossenen Gefässen, vor directem Tageslicht geschützt.

Trichloräthan $C_2H_3Cl_3$.



$$CHCl_2 - CH_2Cl$$

wird aus dem Monochloräthylen (Vinylchlorür) durch Zufuhr von Chlor erhalten. Beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge wird es zersetzt:

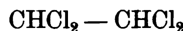


$$C_2H_3Cl_3 + KaOH = KaCl + H_2O + C_2H_2Cl_2$$

(Dichloräthylen)

Aus dem Dichloräthylen kann durch direktes Chloriren

Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$.



$$CHCl_2 - CHCl_2$$

erhalten werden.

Hexachloräthan C_2Cl_6.

Carbonicum trichloratum. Anderthalbchlorkohlenstoff.

Gewinnung und Eigenschaften: Letztes Glied der bei der unbegrenzten Chlorzuführung zu Aethan entstehenden Substitutionsproducte. Es bildet farblose Krystalle von campferartigem Geruch,

welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Oelen sind, bei 160° schmelzen, bei 182° sieden, beim Erhitzen in verschlossenen Röhren zersetzt werden. Spec. Gew. 2,0.

Eine Mischung der vorbeschriebenen Substitutionsproducte ist der

Aether anaestheticus Arani.

Gewinnung: In einen geräumigen Kolben, welcher an einem dunkeln Orte aufgestellt ist, werden Chlor und Aethylchlorür, jedes für sich, eingeleitet. Die auf dem Boden sich ansammelnde, gefärbte Flüssigkeit wird, um die Säuren abzustumpfen, mit Natronlauge geschüttelt, in Eiswasser gestellt, damit der mitgebildete Chlorkohlenstoff ausscheide und endlich rectificirt.

Eigenschaften: Wasserklare, neutral reagirende Flüssigkeit, welche nicht brennbar, unlöslich in Wasser, klar mischbar mit Weingeist, Aether und Oelen ist, angenehm ätherisch riecht und scharf schmeckt. Spec. Gew. 1,60; Siedepunkt 146°.

Alkohole.

Die Alkohole sind zu betrachten als Kohlenwasserstoffe, in welchen Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen substituirt sind, und man unterscheidet nach der Anzahl der substituirten Wasserstoffatome ein-, zwei-, drei- bis sechsatomige (säurige) Alkohole.

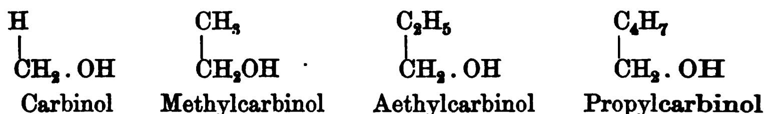
$C_2H_5 . OH$	$C_2H_4(OH)_2$	$C_3H_5(OH)_3$	$C_6H_8(OH)_6$
(einsäuriger)	(zweisäuriger)	(dreisäuriger)	(sechssäuriger)
Aethylalkohol	Aethylenalkohol	Glycerin	Mannit

Von einsäurigen Alkoholen unterscheidet man je nach dem Orte, an welchem sich die Hydroxylgruppe befindet, primäre, secundäre und tertiäre Alkohole.

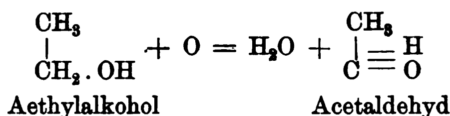
Bei den primären Alkoholen findet sich das Hydroxyl an ein endständiges Kohlenstoffatom gebunden; ein solches kann natürlich nur mit einem anderen Kohlenstoffatom derselben offenen Kette verbunden sein; beim Methylalkohol fehlt auch dieses:

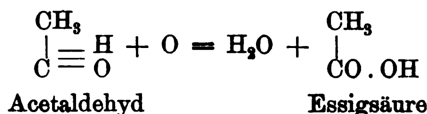
H	CH_3	CH_3	CH_3
|	|	|	|
H — C — H	$CH_2 . OH$	CH_2	CH_2
|		|	|
OH		$CH_2 . OH$	CH_2
			|
			$CH_2 . OH$
Methylalkohol	Aethylalkohol	Propylalkohol	Butylalkohol

Man kann daher diese Alkohole als Methylalkohol (Carbinol) betrachten, in welchem ein Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist:



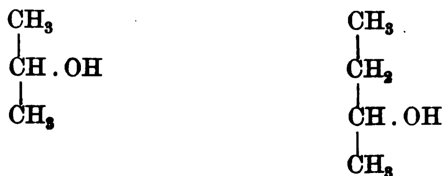
Diese Alkohole werden bei der Oxydation in Säuren verwendet; als Zwischenglieder entstehen Aldehyde; die Gruppe CH . OH geht unter Austritt von Wasser zunächst in die Gruppe C . OH, alsdann unter nochmaliger Wasserabgabe in die Gruppe CO . OH über:



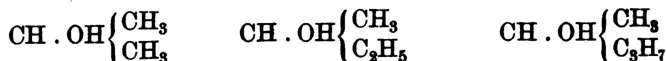


Aldehyd und Säure haben mit dem Alkohol gleichen Kohlenstoffgehalt.

Bei den secundären Alkoholen findet sich die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, welches wiederum mit zwei anderen verbunden ist:

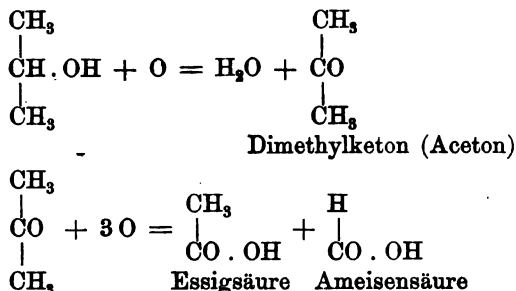


Diese Alkohole lassen sich auch betrachten als Methylalkohol (Carbinol), in welchem zwei Atome Wasserstoff durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt sind:

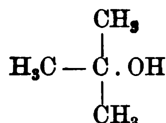


Bei der Oxydation dieser Alkohole entstehen zunächst Ke-

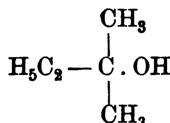
tone, alsdann Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt:



Bei den tertiären Alkoholen findet sich die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, welches seinerseits mit noch drei an anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist:

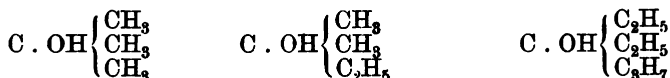


Tertiärer Butylalkohol



Tertiärer Amylalkohol

Sie lassen sich daher auch betrachten als Methylalkohol (Carbinol), in welchem drei Atome Wasserstoff durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt sind:



Trimethylcarbinol Dimethyl-Aethylcarbinol Diäthyl-Propylcarbinol

Sie bilden bei der Oxydation weder Aldehyde, noch Ketone, sondern werden direct in Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt verwandelt.

Durch Umlagerung der Wasserstoffatome lassen sich, zumal bei den kohlenstoffreicheren Alkoholen, eine Menge isomerer Alkohole construiren, von denen auch thatsächlich eine ganze Reihe dargestellt worden ist. Als Isoalkohole werden diejenigen mit Seitenketten bezeichnet (siehe tertiärer Butyl- und Amylalkohol).

Einsäurige Alkohole.

So, wie sich die Kohlenwasserstoffe zu einer homologen Reihe, deren einzelne Glieder sich durch Zunahme von CH_2 und physikalisches Verhalten unterscheiden, aufbauen lassen, so bilden auch die einsäurigen Alkohole eine homologe Reihe, deren unterstes Glied das Radical des Methylwasserstoffes als Alkoholradical ent-

hält, deren folgende Glieder die folgenden Radicale der ersten Kohlenwasserstoffreihe enthalten, die sich also zunächst, wie diese, durch einen fortschreitend zunehmenden Gehalt von CH_2, sodann aber durch regelmässige Erhöhung des Siedepunktes (um ca. 18°), der spec. Dampf- und Volumdichte, der Unlöslichkeit in Wasser unterscheiden.

Methylalkohol	$HC_3 . OH$	$CHO . OH$	Ameisensäure
Aethylalkohol	$C_2H_5 . OH$	$C_2H_3O . OH$	Essigsäure
Propylalkohol	$C_3H_7 . OH$	$C_3H_5O . OH$	Propionsäure
Butylalkohol	$C_4H_9 . OH$	$C_4H_7O . OH$	Buttersäure
Amylalkohol	$C_5H_{11} . OH$	$C_5H_9O . OH$	Valeriansäure
Hexylalkohol	$C_6H_{13} . OH$	$C_6H_{11}O . OH$	—

u. s. w.

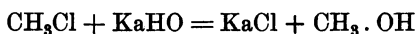
Methylalkohol $CH_3 . OH$.

Holzgeist.

Gewinnung: Der Holzgeist ist zu erhalten aus Sumpfgas, welches durch Behandeln mit Chlor in Chlormethyl übergeführt wird; das Chlormethyl wird durch Kalilösung zersetzt:

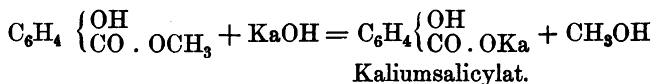


$$CH_4 + 2Cl = HCl + CH_3Cl$$



$$CH_3Cl + KaHO = KaCl + CH_3 . OH$$

Oder, durch Zersetzung des ätherischen Oeles der Gaultheria procumbens, welches Salicylsäure-Methyläther ist, durch Kalilösung:



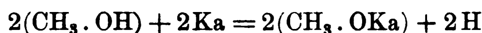
$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO . OCH_3 \end{cases} + KaOH = C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO . OKa \end{cases} + CH_3OH$$

Kaliumsalicylat.

oder, wie meistentheils, durch trockene Destillation des Holzes. Man destillirt ein Zehntel von gutem Holzessig ab, rectificirt das Destillat über Aetzkalk, stumpft das im Destillat etwa vorhandene Ammoniak mit Schwefelsäure ab und rectificirt wiederholt über Aetzkalk, bis das Destillat mit Wasser eine klare Mischung abgiebt. Es wird nun mit gepulvertem Chlorcalcium vermischt, welches mit dem Methylalkohol eine feste Verbindung eingeht, welche bei 100° nicht zersetzt wird. Diese wird zunächst im Wasserbade für sich erhitzt, so lange Dämpfe übergehen; sodann wird Wasser zugesetzt und unter Anlegung einer neuen Vorlage destillirt; das Wasser entzieht der vorbesprochenen Verbindung das Chlorcalcium und Methylalkohol, welcher sodann durch Aetzkalk entwässert werden kann, geht über.

Eigenschaften: Der Methylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche; sp. Gew. 0,799 bei 15°, Siede-

punkt 60—66°, brennbar, klar mischbar mit Wasser, Weingeist, Aether und Oelen, löst Fette, Harze, Schwefel und Phosphor, wird durch oxydirende Substanzen leicht in Ameisensäure übergeführt; bei der Destillation mit Chlorkalk wird Chloroform erhalten; bei Zusatz von Brom (nebst Aetzalkalien) wird Bromoform erzeugt. Kalium und Natrium werden unter Entwickelung von Wasserstoff zu Alkoholaten gelöst, welche in rhombischen Tafeln krystallisiren.



$$2(CH_3 . OH) + 2Ka = 2(CH_3 . OKa) + 2H$$

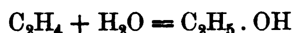
Prüfung auf Siedepunkt, spec. Gewicht, Neutralität, Brenzgeruch, völlige Flüchtigkeit und klare Löslichkeit in Wasser (Brenzstoffe).

Aethylalkohol $C_2O_5 . OH$.

Weingeist.

Vorkommen: Spuren dieses Alkohols finden sich in den jungen Früchten von Pastinaca sativa, Anthriscus und Heracleumarten (Gutzeit).

Gewinnung: Wie der Holzgeist aus dem leichten Kohlenwasserstoff, so ist der Weingeist aus dem schweren Kohlenwasserstoff synthetisch darzustellen. Leitet man Elayl in conc. Schwefelsäure und vermischt die gesättigte Säure mit Wasser, so destillirt beim Erhitzen Aethylalkohol über (Berthelot)



$$C_2H_4 + H_2O = C_2H_5 . OH$$

Fabrikmässig wird Weingeist durch Destillation gegohrener Flüssigkeiten und Rectification des Destillates gewonnen.

Bringt man zuckerhaltige Lösungen mit stickstoffhaltigen, organischen Stoffen, Eiweiss, Käse, Leim, besonders Hefe, in Berührung bei einer Temperatur von 20—22°, so findet bei hinreichend langer Einwirkung eine Zersetzung des Zuckers statt, ein Process, welcher unter dem Namen „weinige Gährung" bekannt ist, im Gegensatz zur „sauren Gährung", welche bei höherer Temperatur und vermehrtem Luftzuge und zur „fauligen Gährung", welche unter Mitwirkung anderer Spaltpilze eintritt.



$$C_6H_{12}O_6 = 2(C_2H_5 . OH) + 2(CO_2)$$

Ausser Kohlensäure und Alkohol entstehen Glycerin, Bernsteinsäure und Fette, welche sämmtlich (letztere drei in Summa nur bis zu 5 %) aus Hefezellen gebildet werden, nicht aber direct durch einfache Spaltung des Zuckers entstehen. Die Bil-

dung von Glycerin und Bernsteinsäure könnte nach folgender Gleichung stattfinden:

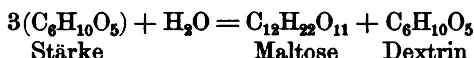


$$49(C_6H_2O_6) + 30(H_2O) = \underbrace{12(C_4H_6O_4)}_{\text{Bernsteinsäure}} + \underbrace{72(C_3H_8O_3)}_{\text{Glycerin}} + 3(CO_2).$$

Der Gährungsprocess wird eingeleitet und ist abhängig von dem Ferment.

Die Hefe (Mycoderma cerevisiae) ist ein Pilz, welcher sich durch Knospenbildung vermehrt. Sie besteht aus kleinen, sich zweigartig vereinigenden Bläschen, deren Wandung Cellulose bildet, deren Inhalt bei jungen, kräftigen Zellen (der Oberhefe) flüssig, bei alten, träge wirkenden Zellen (der Unterhefe) ein granulöser ist. Kommt nun die Hefe unter den vorerwähnten Bedingungen mit Zuckerlösung in Berührung, so giebt sie zunächst ihre sämmtlichen löslichen Eiweissstoffe und Mineralsubstanzen (phosphorsaure Salze) an dieselbe ab (durch Zerfall der Mutterzellen), entnimmt aus den in der Flüssigkeit enthaltenen Nährsubstanzen Material zur Bildung neuer (Tochter-)Zellen und veranlasst so einen fortdauernden Vegetationsprocess, bei welchem Kohlensäure von der Pflanze ausgeathmet wird, und der erst dann beendet ist, wenn sämmtlicher Zucker zunächst in Hefe, und aus dieser in Alkohol, Kohlensäure, (Bernsteinsäure, Glycerin und Fette) umgewandelt ist.

Bei der Spiritusfabrikation aus Feldfrüchten wird zunächst die in denselben enthaltene S t ä r k e in Zucker (Maltose) übergeführt. M a i s c h e wird mit gekeimter Gerste (M a l z) in Berührung gebracht; letztere enthält D i a s t a s, ein Ferment, welches die Stärke folgendermassen zersetzt:



$$\underset{\text{Stärke}}{3(C_6H_{10}O_5)} + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5}$$

Der von den gegohrenen Flüssigkeiten abdestillirte Alkohol wird behufs seiner Reinigung mit Kohle behandelt, mit Aetzkalk entwässert und rectificirt. Rohsprit enthält bisweilen Alkohole mit höherem Kohlenstoffgehalt (Fuselöl), deren Radicale sich unter Umständen mit dem des Weingeistes und Wasserelementen verbinden und dem Destillat einen eigenthümlichen Geruch ertheilen, so dem A r r a c (Reisspiritus) und dem R u m (Zuckerrohrspiritus). Das Bouquet (Kraut) der Weine wird ebenfalls durch Aether bedingt, welche durch Einfluss der verschiedenen, im Wein enthaltenen Säuren, auf die verschiedenen, bei der Gährung des Mostes entstehenden Alkoholarten gebildet werden. — Die grösseren Spritfabriken sind derartig eingerichtet, dass nach einmaliger Rectification ein völlig fuselfreier, 91—95 %haltiger Weingeist gewonnen wird.

Der Einkauf des Weingeistes geschieht nach Literprocenten, und auf je 100 Liter zu 100 %, mithin auf 10,000 L% bezieht sich der Börsenpreis. Kauft man also 100 Liter Spiritus zu 91 % bei einem Börsenpreise von 66 Mk, so berechnet man:

$$10{,}000 : 9{,}100 = 66 : x.$$

Da dieser Preis für Rohsprit gilt, so schlagen die Händler noch eine Rectificationsgebühr (8—10 % des Preises) darauf.

Spiritus.

Eigenschaften: Alcohol absolutus ist ein Weingeist mit 99 % Alkoholgehalt; Spiritus der Pharmacopöe enthält 91—90 %, Spiritus dilutus 69—68 %. Der reinste Weingeist ist eine farblose, angenehm riechende, nicht reagirende, bei 76—78° siedende, leicht entzündliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,795 bei 15°, welche klar mischbar ist mit Wasser, Aether, ätherischen und einigen fetten Oelen, dagegen Harze, Campfer, Seife, Haloïde, Pflanzenstoffe, viele Salze und Gase löst. Zum Bestimmen eines wässrigen Weingeistes bedient man sich der Alkoholometer; die Bestimmung des Alkoholgehaltes geschieht nach Raumprocenten (Tralles; Gewichtsprocente nach Richter, nicht gebräuchlich). Es ist bei der Bestimmung des spec. Gew. alkoholischer Flüssigkeiten und frischer Mischungen von Alkohol und Wasser auf die Contraction Rücksicht zu nehmen; ebenso auf die Temperatur der Flüssigkeit und des Locales, in welchem die Bestimmung stattfindet; für Beides bestehen Reductionstabellen.

Alkohol ist weder durch Druck, noch durch Kälte in den festen Aggregatzustand überzuführen. Oxydirende Substanzen verwandeln ihn in Aldehyd event. Essigsäure; atmosphärische Luft zersetzt ihn bei Gegenwart eines Ferments (siehe Essigsäure). In glühendem Rohr erhitzt wird Alkohol in feste, flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe zersetzt; viele Producte entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure (Aethylnitrit, Essigsäure, Ameisensäure, deren Aether, Kohlensäure, Blausäure, Stickstoffverbindungen und Wasser); noch mehr Producte entstehen unter heftiger Erwärmung bei Einwirkung von Königswasser, unter ihnen auch Chloroform; bei der Einwirkung von Schwefelsäure entsteht Aethylschwefelsäure, welche auch in der officinellen Mixtura sulfurica acida enthalten ist.

Kalium und Natrium werden gelöst zu gut krystallisirbaren Alkoholaten unter Entwickelung von Wasserstoff. Bei der Destillation mit Chlorkalk entsteht Chloroform. Wird Chlor in unbegrenzter Menge zugeführt, so entstehen eine Reihe von Substitutionsprodukten (neben HCl), deren Endglied der Anderthalbchlor-

kohlenstoff ist. Die Halogene, in alkoholische Aetzkalilösung gebracht, erzeugen Chlor-, Brom- und Jodoform. Mit Quecksilbernitratlösung in Berührung gebracht, entsteht Knallquecksilber.

Prüfung auf Fuselöl: mit Kalilauge auf conc. Schwefelsäure geschichtet, darf keine rothe Zone entstehen;

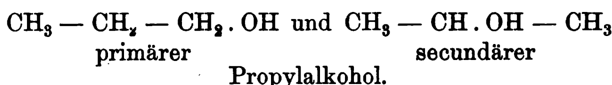
„ auf Methylalkohol: 10 g Weingeist mit 20 Tropfen Chamäleonlösung (1 : 1000) vermischt, dürfen erst nach 20 Minuten gelb werden.

Spiritus vini Cognac.

Cognac ist das Destillationsprodukt des Weines. Er ist von gelblicher Farbe, angenehmem aromatischem Geruche, reagirt schwach sauer und enthält 46—50 Gew. % Alkohol; spec. Gew. 0,920—0,924. Der abdestillirte Sprit muss nicht sauer, wohl aber fuselfrei sein.

Propylalkohol $C_3H_7 . OH$.

Je nach Lage der Wasserstoffatome bezw. der Hydroxylgruppe sind zwei isomere Alkohole denkbar, die auch in Wirklichkeit existiren:



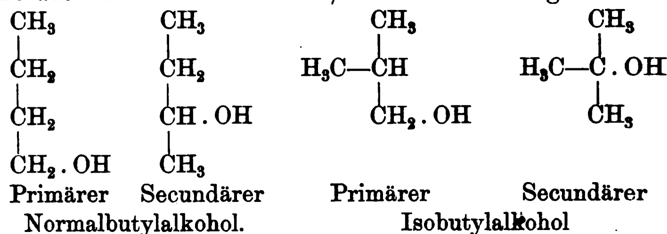
$CH_3 — CH_2 — CH_2 . OH$ und $CH_3 — CH . OH — CH_3$

primärer secundärer

Propylalkohol.

Butylalkohol $C_4H_9 . OH$.

Theoretisch lassen sich vier isomere Butylalkohole construiren, welche auch thatsächlich bekannt, aber ohne Wichtigkeit sind.



CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
|	|	|	|
CH_2	CH_2	$H_3C—CH$	$H_3C—C . OH$
|	|	|	|
CH_2	$CH . OH$	$CH_2 . OH$	CH_3
|	|		
$CH_2 . OH$	CH_3		
Primärer	Secundärer	Primärer	Secundärer
Normalbutylalkohol.		Isobutylalkohol	

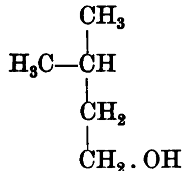
Amylalkohol $C_5H_{11} . OH$.

Fuselöl.

Von diesem Alkohol sind bereits acht Variationen denkbar.

Gewinnung: Das Fuselöl tritt neben Aethylalkohol bei der Gährung der Branntweinmaische auf; es ist der am schwierigsten flüchtige Körper, mithin das letzte Produkt bei der Spiritusfabrikation. Wird dieser Rückstand fraktionirt destillirt, so ist das bei 130—132° Uebergehende reiner Amylalkohol.

Eigenschaften: Farblose, giftige, übelriechende, brennbare, im Wasser kaum lösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. 0,815 bei 15°, Siedepunkt 131°, Erstarrungspunkt —20°. Der gewöhnliche Amylalkohol ist ein Gemisch von einem optisch unwirksamen, dem primären α-Isoamylalkohol



und einem die Ebene des polarisirten Lichtes nach links drehenden, Alkohol (Pasteur), welche durch Zerlegung des amylschwefelsauren Baryum einzeln erhalten werden können. Der amylschwefelsauren Salzlösung krystallisirt erst das Salz aus, welches die optisch wirksame Verbindung enthält, später das die optisch unwirksame Verbindung enthaltende. Der optisch unwirksame Alkohol wird durch oxydirende Substanzen in Aldehyd event. Baldriansäure verwandelt, während bei der Oxydation des optisch wirksamen Alkohols, ausser dieser, Essigsäure und Kohlensäure entstehen.

Bei der Behandlung des Amylalkohols mit wasserentziehenden Substanzen entsteht Amylen.

Octyl- (Capryl-) alkohol C_8H_{17} . OH.

Darzustellen aus dem Ricinusöl. — Denkbar 89 Isomere.

Cetylalkohol $C_{16}H_{33}$. OH.

Darzustellen aus dem Wallrath.

Cerylalkohol $C_{27}H_{55}$. OH.

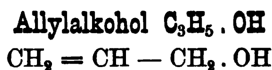
Darzustellen aus dem Pflanzenwachs.

Myricylalkohol $C_{30}H_{61}$. OH.

Darzustellen aus dem Bienenwachs.

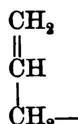
Die Radikale dieser Alkohole bilden einen Bestandtheil der zusammengesetzten Aether, welche in den genannten Stoffen vorhanden sind. Diesen einsäurigen Alkoholen anschliesst sich der

Allylalkohol C_3H_5 . OH

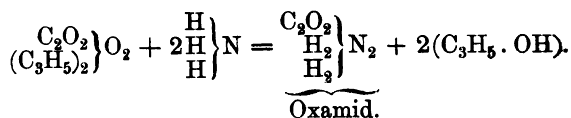

$CH_2 = CH — CH_2 . OH$

mit demselben Radikal, welches in Glycerin dreiwerthig wirkend

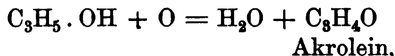
vorhanden ist, hier aber nur einwerthig auftritt in Folge verdoppelter Kohlenstoffbindung:



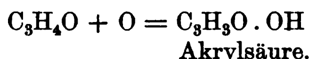
Das Radikal Allyl, mit Säureradikalen zu zusammengesetzten Aethern verbunden, ist in den Alliumarten sehr verbreitet. Der Allylalkohol ist aus Oxalsäure-Allyläther durch Einleiten von trockenem Ammoniak und Destillation nach beendigter Oxamidausscheidung zu erhalten:



Eigenschaften: Er stellt eine farblose, brennbare, senfspiritusähnlich riechende, mit Wasser, Weingeist und Aether klar mischbare, bei 100^0 siedende Flüssigkeit dar. So, wie die früher besprochenen Alkohole wird auch der Allylalkohol durch oxydirende Substanzen in ein Aldehyd und dieses in eine Säure übergeführt.



Akrolein,



Akrylsäure.

Der Aldehyd des Allylalkohols heisst Akrolein und ist eine wie Häring riechende Flüssigkeit, deren Dampf zu Thränen reizt. Die ihm entsprechende Säure ist die Akrylsäure, das erste Glied der Oelsäurereihe.

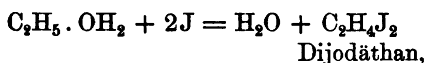
Crotonalkohol $C_4H_7 . OH$

würde das zweite Glied der homologen Reihe sein, an deren Spitze der Allylalkohol steht (der Akrylverbindungen). Auch dieser Alkohol bildet bei der Oxydation einen Aldehyd, Crotonaldehyd C_4H_6O, und bei weiterer Oxydation die Crotonsäure $C_4H_5O . OH$.

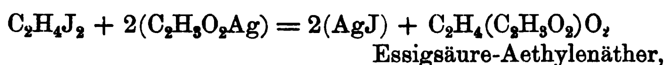
Zweisäurige Alkohole. Glykole.

Die Glykole können betrachtet werden als Kohlenwasserstoffe der Aethanreihe, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch Hydroxyl vertreten sind. Wie bei den einsäurigen Alkoholen unterscheidet man

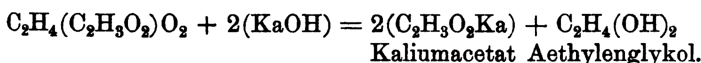
auch hier primäre, secundäre und tertiäre Alkohole. Sie bilden sich aus den Gliedern der einsäurigen Alkohole direct, wenn man diese durch Jod zersetzt, die Jodverbindung mit Silberacetat und die neue Verbindung wiederum mit Kalihydrat zerlegt:



$$C_2H_5 . OH_2 + 2J = H_2O + C_2H_4J_2$$
Dijodäthan,



$$C_2H_4J_2 + 2(C_2H_3O_2Ag) = 2(AgJ) + C_2H_4(C_2H_3O_2)O_2$$
Essigsäure-Aethylenäther,



$$C_2H_4(C_2H_3O_2)O_2 + 2(KaOH) = 2(C_2H_3O_2Ka) + C_2H_4(OH)_2$$
Kaliumacetat Aethylenglykol.

Durch Einwirkung oxydirender Substanzen werden Säuren gebildet und zwar entsprechen jedem Alkohol zwei Säuren, welche, wie die Glycole selbst, neben einander fortlaufende Homologe bilden (die Milch- und die Oxalsäurereihe). Durch Einwirkung Wasser entziehender Agentien werden die Glykole in Aldehyde umgewandelt, welche ähnliche Mittelglieder bilden, wie die Aldehyde der einsäurigen Alkohole. Die Glykole sind farblose, süss schmeckende, dickflüssige, unzersetzt flüchtige Körper, die einen um so niedrigeren Siedepunkt haben, je höher ihr Kohlenstoffgehalt ist:

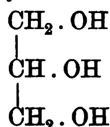
Aethylenglycol	$C_2H_4(OH)_2$,	Siedepunkt 197°.
Propylenglycol	$C_3H_6(OH)_2$,	Siedepunkt 189°.
Butylenglycol	$C_4H_8(OH)_2$,	Siedepunkt 184°.
Amylenglycol	$C_5H_{10}(OH)_2$,	Siedepunkt 177°.

Pharmaceutisch wichtig ist keiner dieser Alkohole.

Dreisäurige Alkohole.

oder Glycerine. Von ihnen ist genauer untersucht und allein pharmaceutisch wichtig das

Propylglycerin $C_3H_5(OH)_3$.



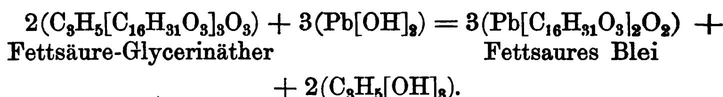
$CH_2 . OH$
|
$CH . OH$
|
$CH_2 . OH$

Glycerinum.

Vorkommen: Fettsäureglycerinäther bilden die Hauptbestandtheile der natürlichen Fette, aus denen beim Kochen mit Alkalien (bei der Seifenbildung) oder mit Metalloxyden (bei der Pflasterbil-

dung) Glycerin abgeschieden wird. In kleinen Quantitäten bildet sich Glycerin bei der weinigen Gährung.

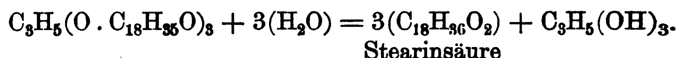
Gewinnung: Das Glycerin kann als Nebenprodukt bei der Bleipflasterbereitung gewonnen werden.



$$2(C_3H_5[C_{16}H_{31}O_3]_3O_3) + 3(Pb[OH]_2) = 3(Pb[C_{16}H_{31}O_3]_2O_2) + 2(C_3H_5[OH]_3).$$

Fettsäure-Glycerinäther — Fettsaures Blei

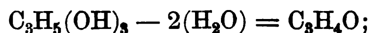
Das Bleipflaster wird mit heissem Wasser ausgewaschen (wird aber dadurch brüchig, krümlich); der verdünnten Glycerinlösung wird etwa gelöstes Blei durch H_2S ausgefällt; das Filtrat wird zur Syrupconsistenz eingedampft. Die Gewinnung des Glycerins aus der Seifensiederunterlauge hat bisher mit Vortheil nicht bewerkstelligt werden können. Dagegen wird die Hauptmenge des zur Zeit in den Handel kommenden Glycerins als Nebenprodukt bei der Stearinkerzenfabrikation (durch Verseifen der Fette mit Kalk, Ausziehen der Kalkseife mit heissem Wasser und Reinigung des Rohglycerins) gewonnen. Fabrikmässig gewonnen wird das Glycerin durch Zersetzen der Fette mit überhitztem Wasserdampf. Wasserdämpfe von ca. 300°, in Destillirgefässe geleitet, welche die Fette enthalten, spalten diese in freie Säuren und Glycerin. Das Destillat enthält in der Unterschicht das Glycerin, in der Oberschicht die fetten Säuren. Das Glycerin wird durch Destillation gereinigt.



$$C_3H_5(O\,.\,C_{18}H_{35}O)_3 + 3(H_2O) = 3(C_{18}H_{36}O_2) + C_3H_5(OH)_3.$$

Stearinsäure

Eigenschaften: Das Glycerin ist eine sehr hygroscopische farb- und geruchlose, süss schmeckende, am Docht brennbare Flüssigkeit, welche mit Wasser, Weingeist und Aetherweingeist klar mischbar, nicht klar mischbar mit Aether, Chloroform und fetten Oelen ist; es vermag eine zahllose Menge von arzneilich wichtigen Körpern zu lösen (Jod, Schwefel, Phosphor, Salze, Bitterstoffe, Alkaloide, Metalloxyde). Reines Glycerin krystallisirt bei 0°; die Krystalle schmelzen bei 20°; das spec. Gew. des geschmolzenen Glycerins ist 1,262. Das Glycerin der Pharmakopöe hat ein spec. Gew. von 1,225—1,235; Siedepunkt 160°, Erstarrungspunkt —40°. Mit überhitzten Wasserdämpfen zusammen ist Glycerin bei ca. 300° unzersetzt flüchtig, geringe Mengen verdampfen schon von 85° ab. Oxydirende Substanzen führen es in Glycerinsäure über; ein, den anderen Alkoholen entsprechendes Mittelglied (Aldehyd) ist nicht bekannt. Mit Wasser entziehenden Substanzen (P_2O_5, $KaHSO_4$ etc.) erhitzt, wird Akrolein gebildet



$$C_3H_5(OH)_3 - 2(H_2O) = C_3H_4O;$$

mit Hefe in Berührung wird Glycerin in Propionsäure verwandelt;

in Berührung mit Weingeist, Kreide und altem Käse entsteht Alkohol neben Buttersäure; in Berührung mit thierischen Testikeln entsteht Zucker. Beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 190° entsteht Allylalkohol; mit conc. Salpetersäure erhitzt, entsteht Oxalsäure und Kohlensäure; mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, entsteht Ameisensäure und Kohlensäure; mit Kalihydrat erhitzt, entsteht Ameisensäure und Essigsäure. Beim Erhitzen mit Chlorcalcium entsteht Phenol ($C_6H_5 . OH$) und Glycerinäther $(C_3H_5)_2O_3$. Beim Erhitzen gleicher Theile Glycerin und Weinsteinsäure auf 200° entsteht ein krystallinischer Körper, welcher bei 78° schmilzt, bei 242° siedet, löslich in Chloroform, Benzin etc. ist, und Pyruvin genannt wird (Schlagdenhauffen). Dieser Körper $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_3H_3O_2)H_2 \end{matrix}\right\} O_3$, verhält sich wie ein Glycerid. Bei der Behandlung mit Aetzalkalien zerfällt er in Pyruvinsäure und Glycerin. Bei Einwirkung von Chlor entstehen Chlorhydrine, in welchen Chlor an Stelle von Hydroxyl tritt.

Wird Glycerin in eine Mischung von gleichen Volumen conc. Salpeter- und Schwefelsäure geträufelt, diese Mischung in Wasser gegossen, so scheidet sich am Boden eine ölartige Flüssigkeit, das Nitroglycerin (Glonoin) $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}\right\} O_3$, ab, welches mit Kieselguhr vermischt, als Dynamit bekannt ist. Durch Jodphosphor wird das Glycerin in Allyljodür verwandelt, aus welchem durch Destillation mit weingeistiger Schwefelcyankaliumlösung Senföl gewonnen werden kann.

Erkennung: Kleinste Mengen Glycerins lösen Kupferoxydhydrat mit lasurblauer Farbe.

Prüfung unf Alkalien und Säuren: Lackmuspapier darf weder gebläut noch geröthet werden;

„ auf Kalk: oxalsaures Ammon darf das verdünnte Glycerin nicht fällen;

„ auf Metalle (Blei): ebensowenig darf Schwefelwasserstoff einen Niederschlag erzeugen;

„ auf Stärkezucker: mit Aetzkalilauge erwärmt, darf die Mischung sich nicht bräunen; nach Zusatz von Kupfersulfatlösung darf rothes Kupferoxydul nicht abgeschieden werden;

„ auf Rohrzucker: eine Probe, mit Schwefelsäure vermischt, darf beim Abdampfen nicht geschwärzt werden; in offener Schale zum Sieden erhitzt und angebrannt, muss es ohne kohligen Rückstand verbrennen;

„ auf Buttersäure: mit Weingeist und Schwefelsäure erwärmt, darf Obstäthergeruch nicht wahrgenommen werden;

„ auf Zersetzungsprodukte (Akroïein): verdünntes Glycerin darf durch ammoniakalische Silberlösung nicht gebräunt werden (Silberreduktion).

Viersäurige Alkohole

Erythrit $C_4H_6(OH)_4$.

Wasserlösliche, süssschmeckende Krystalle, welche bei Behandlung des in Flechten- und Algenarten vorkommenden **Erithryns** mit Wasser entziehenden Substanzen entstehen.

Fünfsäurige Alkohole.

sind nicht bekannt.

Sechssäurige Alkohole.

Zu diesen werden einige Zuckerarten (Mannit, Dulcit, Sorbit, Quercit) gezählt, welche bei den Kohlehydraten näher besprochen werden sollen.

Die Aether.

Die Aether sind zu betrachten als Verbindungeu zweier einwerthiger Alkoholradikale, welche durch ein Atom Sauerstoff zusammengehalten werden. Man unterscheidet, je nachdem beide Alkoholradikale gleich oder verschieden sind, einfache und zusammengesetzte Aether:



$$C_2H_5 - O - C_2H_5$$

Aethyläther,



$$CH_3 - O - C_2H_5$$

Methyl-Aethyläther.

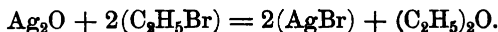
Sie können nach verschiedenen Methoden dargestellt werden.

1. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf eine Halogenverbindung des betreffenden Alkoholradikals:



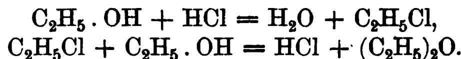
$$C_2H_5KaO + C_2H_5J = KaJ + (C_2H_5)_2O.$$

2. Durch Einwirkung von Metalloxyden auf eine Halogenverbindung der Alkoholradikale:



$$Ag_2O + 2(C_2H_5Br) = 2(AgBr) + (C_2H_5)_2O.$$

3. Durch Einwirkung von Mineralsäuren auf den betreffenden Alkohol bei 200—240°:



$$C_2H_5 . OH + HCl = H_2O + C_2H_5Cl,$$
$$C_2H_5Cl + C_2H_5 . OH = HCl + (C_2H_5)_2O.$$

4. Durch Einwirkung wasserentziehender Salze, deren Wirksamkeit dasselbe Princip zu Grunde liegt, welches die Wirksamkeit der Säuren in dieser Richtung erklärt:



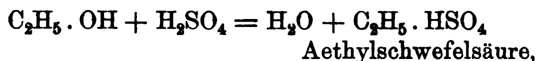
$$ZnCl_2 + 2(C_2H_5 . OH) = Zn(OH)_2 + 2(C_2H_5Cl).$$

Aethyläther $(C_2H_5)_2O$.



$$C_2H_5 - O - C_2H_5.$$

Gewinnung: Der officinelle Aether wird nach der unter 3 angegebenen Methode bereitet:



$$C_2H_5 . OH + H_2SO_4 = H_2O + C_2H_5 . HSO_4$$

Aethylschwefelsäure,



$$C_2H_5 . HSO_4 + C_2H_5 . OH = H_2SO_4 + (C_2H_5)_2O.$$

Bei der continuirlichen Aetherbereitung lässt man einem Gemische von 9 Theilen conc. Schwefelsäure und 5 Theilen Weingeist (90 %), das bei 140° im Sieden erhalten wird, durch ein durch den Tubus des Destillationsgefässes gehendes Rohr soviel Weingeist nachfliessen, als Aether überdestillirt.

Es wird hierbei zunächst an der Stelle, an welcher der kalte Weingeist dem siedenden Gemisch zufliesst, eine Abkühlung bis ca. 124° hervorgerufen und hierdurch die Bildung der Aetherschwefelsäure bedingt; die Aetherschwefelsäure wird durch die wallende Bewegung der Flüssigkeit an die Wände des Gefässes gebracht, und hier (bei einer Temperatur von 140°) findet erst die Zerlegung derselben in Schwefelsäure, Wasser und Aether statt, von welchen die beiden letztgenannten überdestilliren, erstere dagegen zur Bildung neuer Mengen Aetherschwefelsäure etc. Verwendung findet. — Der rohe Aether enthält stets schweflige Säure, Alkohol und Wasser und ist durch Schütteln mit Kalkmilch von der Säure, durch Schütteln mit Chlorcalcium und wiederholte Rectification aus dem Wasserbade, bei möglichst niedriger Temperatur, von den letztgenannten Substanzen zu befreien.

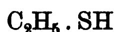
Eigenschaften: Klare, farblose, von Säuren freie, leicht und vollständig flüchtige Flüssigkeit, welche, entzündet, mit leuchtender Flamme verbrennt, deren Dämpfe, mit atmosphärischer Luft vermischt, explosibel sind. Spec. Gew. 0,724—0,728 bei 15°; Siedepunkt 38°. Aether ist schwer löslich in Wasser (1 : 10), klar mischbar mit Alkohol, und löst selber Oele, Fette, Harze, Brom, Jod, Phosphor, Schwefel und gewisse Metallchloride. Oxydirende Substanzen (auch zum Theil schon der Sauerstoff der Luft bei längerer Berührung) führen ihn über in Essigsäure (Aethyläther). Chlor wirkt mit Heftigkeit auf ihn ein, so dass Entzündung hervorgerufen werden kann.

Prüfung auf spec. Gew.: die Zahl 0,728 (bei 15°) darf nicht überschritten werden;
" auf Säuren: sehr verdünnte Lackmustinctur darf beim Schütteln mit Aether weder geröthet, noch gebleicht werden;
" auf Wasser: trockene, reine Pottasche darf beim Schütteln mit Aether nicht feucht werden;
" auf Weingeist: beim Schütteln mit Wasser darf der Aether nicht mehr als ein Zehntel Volumen an dieses abgeben;
" auf Fuselöl: auf Watte oder in die Hand gegossen, darf beim freiwilligen Verdunsten kein Fuselgeruch entwickelt werden.

Aufbewahrung: In mässig grossen, gut verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte.

Schwefelalkohole (Merkaptane) und Schwefeläther.

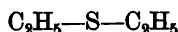
Alkohole, in welchen der Sauerstoff des Hydroxyls durch Schwefel ersetzt ist, heissen Schwefelalkohole oder Merkaptane:



$C_2H_5 . SH$

Aethylmerkaptan.

Aether, deren Alkoholradicale, statt durch Sauerstoff, durch Schwefel zusammengehalten werden, heissen Schwefeläther (Sulfo- oder Thioäther):



$C_2H_5—S—C_2H_5$

Schwefel-Aethyläther, Aethylsulfid.

Aldehyde und Ketone.

Acetaldehyd $CH_3—COH$.

Gewinnung: Man übergiesst rothes chromsaures Kalium mit einer Mischung von Weingeist, Wasser und Schwefelsäure und erwärmt diese Mischung, welche zunächst durch Selbsterwärmung in's Sieden geräth, später durch nachgelegte Kohlen, gelinde. Das Entwicklungsgefäss wird mit einer Wulff'schen Flasche und diese

durch eine möglichst lange Röhre, welche bei der Operation auf ca. 50° erwärmt wird, mit der Vorlage verbunden, welche Aether enthält. Der Aether nimmt die Aldehyddämpfe auf, während die anderen Destillationsproducte im Mittelgefäss verbleiben. Behufs Reinigung wird der Aldehyd durch Zufuhr von trocknem Ammoniak in Aldehydammoniak verwandelt und dieses durch Schwefelsäure wieder zersetzt; endlich wird über Chlorcalcium rectificirt.

Eigenschaften: Klare, farblose, neutrale Flüssigkeit, welche erstickend riecht, stechend schmeckt, klar mischbar mit Wasser, Weingeist und Aether ist. Siedepunkt 21°, spec. Gew. 0,803 bei 0°. Der Aethylaldehyd zeigt die den Aldehyden überhaupt zukommenden Eigenschaften; er reducirt Silberlösung, lässt bei der Berührung mit Kalilauge eine harzähnliche Verbindung entstehen, bildet mit Ammoniak und sauren Alkalimetallsalzen gut krystallisirte Verbindungen und geht bei weiterer Oxydation in die ihm entsprechende Säure (Essigsäure) über. Beim Einleiten von Chlor entsteht Butylchloral. Bei längerer Aufbewahrung oder bei Berührung mit Mineralsäuren entstehen polymere Körner, so der Paraldehyd, der Metaldehyd, der Elaldehyd, welche sämmtlich ausgeprägte Krystallform haben. Bei der Behandlung mit Wasser entziehenden Substanzen entsteht Crotonaldehyd.



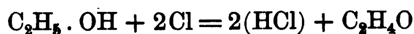
$$2(C_2H_4O) - H_2O = C_4H_6O$$

Bei der Behandlung mit Chlor werden Wasserstoffatome durch dieses substituirt.

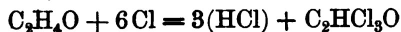
Trichloraldehyd CCl_3—COH.

Chloral.

Gewinnung: Beim Einleiten von trockenem Chlorgas in absoluten Alkohol entsteht zunächst Aldehyd, bei weiterer Chlorzufuhr, Chloral:



$$C_2H_5 . OH + 2Cl = 2(HCl) + C_2H_4O$$

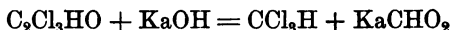


$$C_2H_4O + 6Cl = 3(HCl) + C_2HCl_3O$$

Das Bildungsgefäss ist mit einer Vorlage verbunden, welche Wasser enthält, und die entweichende Salzsäure aufzunehmen bestimmt ist. Die im Bildungsgefäss verbleibende Masse wird nach Beendigung des Chloridirungsprocesses erst über conc. Schwefelsäure, sodann über Aetzkalk rectificirt.

Eigenschaften: Klare, farblose, stechend schmeckende und riechende Flüssigkeit, welche klar mischbar mit Wasser, Weingeist und Aether ist. Spec. Gew. 1,5; Siedepunkt 94°. Das Chloral verhält sich gegen Silberlösung, Ammoniak und sauren Alkalisulfaten analog dem Aldehyd. Mit Wasser entsteht das Hydrat, mit Alkohol das

Alkoholat, beide gut krystallisirbar. Alkalilaugen spalten das Chloral in Chloroform und Ameisensäure:



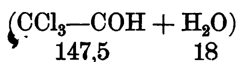
$$C_2Cl_3HO + KaOH = CCl_3H + KaCHO_2$$

Aehnlich wie der Aldehyd, geht auch das Chloral bei längerer Aufbewahrung in eine andere Modification, das Metachloral, eine weisse pulverartige, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse über, welche aber nach dem Erhitzen auf 200° in die lösliche Form zurückkehrt. — Mit Schwefelsäure geht das Chloral vier gut krystallisirte Verbindungen ein.

Chloralum hydratum $CCl_3—COH, H_2O$.

Chloralhydrat.

Gewinnung: Unter den Cautelen, wie sie eben beschrieben, wird absoluter Alkohol mit Chlor gesättigt. Das Einleiten des Chlors geschieht ununterbrochen (12—14 Tage lang), bis sich der Alkohol auf ca. 70° erwärmt, und eine Dichte von 41° Baumé erreicht hat. Das so erhaltene rohe Chloral wird durch wiederholtes Schütteln mit conc. Schwefelsäure entwässert, sodann über Aetzkalk rectificirt, oder mit Schwefelsäure zusammen erhitzt, um die letzten Spuren von Salzsäure auszutreiben, gleichzeitig, um etwa vorhandenes Alkoholat zu zersetzen. Dem auf eine oder die andere Art gereinigten Chloral wird nun das nöthige Wasser zugesetzt, mit welchem die Vereinigung sofort erfolgt:



$$\underset{147,5}{(CCl_3—COH} + \underset{18}{H_2O)}$$

Man vertheilt die noch warme Flüssigkeit entweder auf Schalen, oder lässt im Vacuum krystallisiren, oder löst in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und entfernt die Reste desselben nach geschehener Auskrystallisation mit der Centrifugalmaschine. Die Form und Grösse der Krystalle richtet sich nach dem angewandten Modus.

Eigenschaften: Durchsichtige, farblose, trockne Krystalle, von melonenartigem Geruch, etwas kratzendem Geschmack, welche leicht löslich in Wasser (0,5 Theilen), in Weingeist, Aether, Benzin etc. sind, bei 56—58° schmelzen, bei 45° wieder fest werden, bei 95° sieden und ihr Wasser abgeben. Chloraldämpfe sind nicht brennbar.

Wie das Chloral selbst, wird auch das Hydrat durch Salpetersäure in Trichloressigsäure übergeführt. Mit Kalilauge erwärmt, wird Chloralhydrat zersetzt, wie das Chloral, unter Abscheidung des Chloroform. Durch Behandeln mit Zn und HCl kann es in Aldehyd verwandelt werden (destillirt bei 21° über). — Concentrirte Lösun-

gen gehen mit Natriumbisulfit gut krystallisirbare Verbindungen ein. — Bei andauerndem Erhitzen mit concentrirter Blausäurelösung entsteht Chloralcyanhydrat, welches (in alkoholischer Lösung) durch KaOH in Dichloressigsäure übergeführt wird. — Von Menschen verschlucktes Chloralhydrat findet sich in deren Harn als Urochloralsäure $C_7H_{12}Cl_2O_6$ wieder.

Prüfung auf Alkoholat: das Chloralhydrat darf beim Auflösen in Wasser keine öligen Tropfen abscheiden, welche erst später gelöst werden; es darf beim Schmelzen (58°), auch beim Erhitzen auf Platinblech keine entzündlichen Dämpfe entwickeln;

„ auf fremde Körper: beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure wird durch Wasserentziehung Chloral abgeschieden; die Flüssigkeit darf sich aber nicht bräunen; in der Kälte mit dem vierfachen Volumen rauchender Salpetersäure gemischt, dürfen keine rothen Dämpfe entwickelt werden;

„ auf HCl und Cl: die wässrige Lösung muss neutral reagiren, die alkoholische Lösung (1 : 10) darf feuchtes Lackmuspapier nicht röthen.

Aufbewahrung: Vorsichtig, in gut verschlossenen Gefässen.

Bromalhydrat CBr_3—COH, H_2O.

Gewinnung: Das Bromalhydrat wird aus dem Bromal, wie das Chloralhydrat aus dem Chloral durch directe Vereinigung mit Wasser erhalten. Es lässt sich aber durch directe Einwirkung von Brom auf absoluten Alkohol erhalten (30—40 Th. in 10 Th. Alkohol eintragen, 14 Tage stehen lassen, drei Viertel abdestilliren, den Rückstand mit 2 Th. warmem Wasser waschen und 24 Stunden stehen lassen). Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff oder Petroleumbenzin gereinigt.

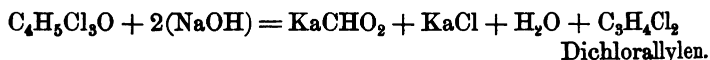
Eigenschaften: Grosse farblose Krystalle, welche bei 53,5° schmelzen, bei 100° ihr Wasser abgeben, minder löslich in Schwefelkohlenstoff sind, als Chloralhydrat, nicht so scharf schmecken, wie dieses und bei der Destillation mit Schwefelsäure Bromal übergehen lassen.

Butylchloralhydrat $C_4H_5Cl_3O$, H_2O.

Crotonchloralhydrat.

Gewinnung: Wird dem Acetaldehyd Chlor zugeführt, wird dieser zunächst in Butylaldehyd, sodann in Butylchloralhydrat umgewandelt, aus welchem durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure reines Butylchloral erhalten werden kann.

Eigenschaften: Kleine, weisse, glänzende Blättchen, welche angenehm fruchtartig riechen, stechend schmecken, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Sie schmelzen bei 78° und sind sowohl für sich, als auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wässrige Lösung reagirt neutral, darf durch Silberlösung nicht gefällt werden und scheidet beim Vermischen mit Aetzalkalien eine ölartige Flüssigkeit — Allylendichlorid — ab.



$$C_4H_5Cl_3O + 2(NaOH) = KaCHO_2 + KaCl + H_2O + C_3H_4Cl_2$$

Dichlorallylen.

Dimethylketon CH_3--CO—CO_3.

Aceton.

Es wird erhalten durch Destillation des essigsauren Calciums und entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes, beim Leiten von Essigsäuredämpfen durch glühende Röhren etc. Es stellt eine klare, farblose, angenehm riechende, brennbare Flüssigkeit dar, welche mit Wasser, Weingeist und Aether klare Mischungen giebt; spec. Gew. 0,814; Siedepunkt 56°. Es bildet mit Alkalibisulfiten gut krystallisirbare Salze. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt entsteht Essigsäure und Kohlensäure; durch den galvanischen Strom wird Essigsäure, Kohlensäure und Ameisensäure abgeschieden; Acetondämpfe über glühenden Natronkalk geleitet, lassen Essigsäure und Ameisensäure entstehen; bei der Behandlung mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

Gemischte Ketone entstehen, wenn die Calciumsalze verschiedener einbasischer Säuren der trockenen Destillation unterworfen werden. So liefern z. B. essigsaures Calcium und propionsaures Calcium den Methyl-Aethylketon: (CH_3—CO—C_2O_5).

Säuren.

Die organischen Säuren können betrachtet werden als Kohlenwasserstoffe, in welchen Wasserstoffatome durch gleichwerthige Carboxylgruppen (CO.OH) ersetzt sind. Sie werden, je nachdem ein, zwei, drei oder mehr Atome Wasserstoff durch Carboxyl ersetzt sind, ein-, zwei-, drei- oder mehrbasisch genannt.

Einbasische Säuren.

Fette Säuren.

Wie bereits im Eingange dieser Abtheilung erwähnt, entspricht jedem einsäurigen Alkohol ein Aldehyd und eine einbasische

Säure. Die letzteren bilden, wie die Alkohole selbst, eine homologe Reihe; ihr Siedepunkt nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt stetig zu, während ihre Löslichkeit in Wasser gleichzeitig abnimmt. Die ersten Glieder dieser Gruppe sind flüssig, die letzteren fest. Sie vermögen durch Substitution des Carboxylwasserstoffes eine Reihe von Salzen zu bilden. Wird der Carboxylwasserstoff durch dasselbe Säureradical ersetzt, welches schon einmal vorhanden ist, so entsteht der Anhydrid der Säure; wird derselbe jedoch durch ein Alkoholradical ersetzt, so entsteht ein zusammengesetzter Aether. In letzterer Form finden sie sich in den natürlichen Fetten (als Glyceride; daher der Name Fettsäuren). So, wie bei den kohlenstoffreicheren Alkoholen durch Umlagerung von Wasserstoffatomen eine Menge von Isomeren (secundäre, tertiäre Isoalkohole) gebildet werden können, sind auch in gleicher Weise Isomerieen bei den Säuren bemerkbar; indessen findet hier eine gewisse Beschränkung statt, insofern die Anzahl der theoretisch möglichen Säuren nur der Zahl der primären Alkohole zu entsprechen scheint. Durch den galvanischen Strom werden die Fettsäuren zersetzt unter Ausscheidung von Kohlensäure, Wasserstoff und Alkoholradical.

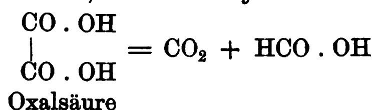
Ameisensäure CH_2O_2.

Acidum formicicum.

$$H - CO . OH.$$

Vorkommen: In den Ameisen, den Haaren der Processionsraupe, den Haaren der Brennnessel, in Fichtentheilen, bildet sich bei der Oxydation des Methylalkohols; tritt auf als Zersetzungsproduct bei der Oxydation der Proteïnkörper, und findet sich so als Ausscheidungsproduct in organischen Substanzen.

Gewinnung: Eine sehr verdünnte Lösung der Säure wird durch Destillation der Ameisen mit Wasser erhalten. Concentrirter, überhaupt für die Technik ergiebiger erhält man sie durch Erhitzen von Oxalsäure für sich, oder mit Glycerin:

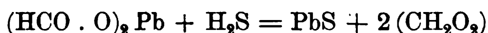


$$\begin{matrix} CO . OH \\ | \\ CO . OH \end{matrix} = CO_2 + HCO . OH$$

Oxalsäure

Gleiche Theile Oxalsäure und Glycerin werden so lange im Sandbade auf 110° erhitzt, als Kohlensäure entweicht; sodann wird das doppelte Quantum Wasser zugesetzt und zwei Drittel abdestillirt; sodann wird das dreifache Quantum Wasser zugesetzt und drei Viertel vom Inhalt abdestillirt. Die vereinigten Destillate werden mit Natronlauge neutralisirt, die Natriumformiatlösung wird eingedampft und durch Destillation mit Schwefelsäure zersetzt. — Wasser-

freie Säure wird erhalten durch Zersetzung des Bleiformiates durch Schwefelwasserstoff:



$$(HCO\,.\,O)_2\,Pb + H_2S = PbS + 2\,(CH_2O_2)$$

Eigenschaften: Wasserhelle, stechend sauer riechende Flüssigkeit, welche Brandblasen auf der Haut erzeugt, mischbar mit Wasser und Weingeist ist, bei 99° siedet, bei 0° erstarrt; spec. Gew. 1,25. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlensäure und Wasser; aus Metallsalzlösungen werden Metalle reducirt:



$$CH_2O_2 + HgO = CO_2 + H_2O + Hg$$

Die Ameisensäure wird an diesem Verhalten mit erkannt. Ihre Salzlösungen werden durch Silberlösung weiss gefällt, durch Eisenchloridlösung blutroth gefärbt. Die officinelle Säure soll ein spec. Gew. von 1,060—1,063 haben und 10 g derselben sollen 54,35 cc Normalalkali zur Sättigung bedürfen (25 %).

Prüfung auf fremde Säuren: 1 g Säure mit 5 g Wasser verdünnt, mit 1 g rothem HgO 10 Minuten lang erhitzt, soll ein neutrales Filtrat geben.

Spiritus Formicarum: 4 Th. Ameisensäure, 70 Th. Weingeist und 26 Th. Wasser. 20 Th. mit 1 Th. Bleiessig kalt gemischt geben krystallisirtes Bleiformiat ($1^1/_3$ % vom Ameisenspiritus).

Essigsäure $C_2H_4O_2$.



$$CH_3 - CO\,.\,OH.$$

Vorkommen: Essigsäure wird gebildet bei der Oxydation des Aethylalkohols, tritt, wie die Ameisensäure, bei der Oxydation von Proteïnkörpern auf und findet sich theils frei, theils an Basen gebunden, in vielen organischen Substanzen.

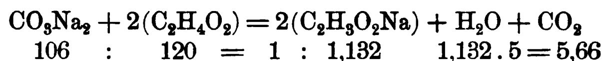
Gewinnung: Man erhält die Essigsäure entweder durch Oxydation des Aethylalkohols, oder durch trockene Destillation des Holzes. Die Oxydation des Alkohols geschieht durch saure Gährung; Bedingungen für den Eintritt dieser sind: wässrige Lösung von Weingeist, Gegenwart eines Fermentes, unmittelbare Berührung desselben mit der Flüssigkeit, unbeschränkter Luftzutritt und Temperatur von 20—35°. Nach Pasteur bildet die saure Gährung einen ähnlichen Vegetationsprocess, wie die geistige. Das Ferment, ein Pilz (Mycoderma aceti), Essighefe, Essigmutter, entnimmt der Luft Sauerstoff, überträgt denselben im weiteren Verlauf auf den Alkohol, dessen ausscheidenden Wasserstoff sie aufnimmt. Der in den Handel kommende Essig ist eine verdünnte Essigsäure, welche gewöhnlich auf dem Wege der Schnellessigfabrikation gewonnen wird. Ohne Bedenken, die Grenzen dieses Buches zu über-

schreiten, soll hier in allgemeinen Grundzügen ein Verfahren beschrieben werden, welches sich für den Klein- und Mittelbetrieb einer solchen Fabrikation eignet. Man stellt zwei Essigbildner auf. Die Essigbildner werden aus Eichenholz hergestellt, haben konische Form, bei einer Höhe von 2,5—3 Meter einen mittleren Durchmesser von ca. 1 Meter, sind mit eisernen Reifen versehen, welche mittelst Mutterschrauben angezogen werden können und stehen frei ca. 0,5 Meter vom Boden. In einer Entfernung von 0,25—0,3 Meter vom Boden des Fasses befindet sich ein siebartig durchlöcherter zweiter Boden, unmittelbar unter welchem das gläserne, gebogene Abflussrohr eingesetzt ist. Ungefähr in demselben Abstande von der oberen Oeffnung des Fasses ist ein ähnlicher Boden eingesetzt, dessen Löcher jedoch mit Bindfaden durchzogen sind, welcher den Durchfluss der Alkoholmischung verlangsamern soll und gewissermassen ein Filter darstellt; ausserdem sind mehrere weitere Glasröhren in diesen Deckel eingelassen, welche schornsteinähnlich wirken. Ueber den unteren Siebboden sind ringsherum Löcher von oben nach unten eingebohrt, welche zur Vermittelung des Luftzuges dienen. Nachdem nun der Raum zwischen unterem und oberem Siebboden mit ausgebrühten möglichst krausen Buchenspähnen gefüllt ist, wird in ganz langsamen Pausen und kleinen Portionen erwärmter Essigsprit bis zur ungefähren Höhe des unteren Siebbodens eingegossen; sodann darauf wiederum in langsamen Pausen und kleinen Potionen Weingeist. Man sammelt das Abfliessende und giesst es so lange auf das Fass zurück, bis sich die Hefe (Essigmutter) gebildet; sodann wird ausschliesslich eine Mischung, bestehend aus 1 Th. Essigsprit, 1 Th. Weingeist (60°) und 3 Theilen Wasser aufgegossen. Bezeichnet man die beiden Essigbildner mit I und II, so hat das Aufgiessen in folgender Reihenfolge stattzufinden. Man probirt zunächst eine, der Grösse des Bildners entsprechende Menge ab, welche in 2 Stunden diesem abläuft. Genau diese Menge wird stets zum Aufgiessen wieder verwandt. Was zunächst (also nach den ersten 2 Stunden) aus I abläuft, wird auf II gegossen (aus welchem natürlich in 2 Stunden wieder eine entsprechende Menge abfliesst). Das, was nun aus II abgelaufen, wird auf II zurückgegossen, während das, was in dieser Zeit aus I abgelaufen ist, auf I zurückgegossen wird. Wiederum nach 2 Stunden, wenn gleiche Quantitäten abgelaufen sind, wird das aus II Abgelaufene als fertiger Essig entfernt, das aus I Abgelaufene auf II gegossen und auf I neue Mischung gegeben. Ist jetzt der Process im Gange, so ist nur Acht darauf zu geben, dass stets einmal mit dem Aufgiessen gekreuzt, und einmal in dieselben Bildner zurückgegossen wird, um eine continuirliche Essigbildung zu erreichen. Hierbei ist zu beachten, dass zu Anfang

das Local etwas zu erheizen ist; später wird durch den fortwährenden Oxydationsprocess selbst soviel Wärme entwickelt, dass eine schwache Heizung nur erforderlich ist, wenn draussen hohe Kältegrade herrschen. Wichtig aber ist es, die Mischung selber stets temperirt zu verwenden. Vortheilhaft erscheint es, zur Anlage von Essigfabriken, selbst für kleinern Betrieb, dunkle Räume zu wählen. Gefärbt wird Essig mit Runkelrüben- oder Cichorienextract. Essigsprit hat 8—12%, der gewöhnliche Essig.

Acetum,

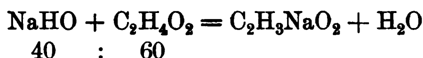
von welchem 20 Theile 1 Theil trockene Soda sättigen sollen, hat 5,66 % Essigsäure



$$CO_3Na_2 + 2(C_2H_4O_2) = 2(C_2H_3O_2Na) + H_2O + CO_2$$
$$106 \quad : \quad 120 = 1 : 1{,}132 \qquad 1{,}132 . 5 = 5{,}66$$

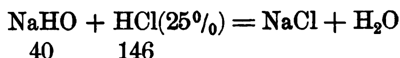
Ausser dem direct aus Weingeist dargestellten Essig kann solcher aus zuckerhaltigen Flüssigkeiten, welche zunächst in geistige, sodann in saure Gährung übergehen, erhalten werden (Obstessig). Bei der Bereitung des echten Weinessigs wird dem gährenden Essig anstatt der Mischung (des Essiggutes), Wein zugesetzt.

Prüfung des gewöhnlichen Essig auf seinen Gehalt an Essigsäure durch Titrirung:



$$NaHO + C_2H_4O_2 = C_2H_3NaO_2 + H_2O$$
$$40 \quad : \quad 60$$

und



$$NaHO + HCl(25\%) = NaCl + H_2O$$
$$40 \qquad 146$$

40,0 trockenes Aetznatron zu 1 Liter gelöst, sättigen 60,0 Essigsäure, mithin jeder cc 0,06. Die Normalsalzsäure, welche zum Zurücktitriren der überschüssig zugesetzten Natronlösung dient, ist ebenfalls im Aequivalent zu stellen sodass jeder cc HCl einem cc NaHO entspricht. Beide Lösungen müssen vor dem Gebrauch mit einer vorhandenen Normallösung genau approbirt werden. Die Ausführung ist nunmehr eine einfache. Eine abgemessene Menge Essig (10 cc) wird mit Lackmustinctur angeröthet, und dem Essig, der noch mit gleichem Quantum Wasser verdünnt werden kann, soviel Natronlauge aus der Bürette zugelassen, bis Bläuung eintritt. Zuviel zugesetzte Natronlauge wird mit Normalsalzsäure vorsichtig zurücktitrirt, bis die Flüssigkeit zwiebelroth erscheint, und nun das Facit gezogen. Gesetzt, es wären verbraucht 15 cc Natronlösung und 3 cc Salz-

säure, so hätte man: 15 — 3 = 12 . 0,06 = 0,72 = 7,2 %. Gefärbte Essigsorten werden mit Normalbarytlösung titrirt mit Phenolphtalein oder Rosolsäure als Indicator;

Prüfung auf SH_2O_4: beim Eindampfen eines Essigs, welchem Zucker zugesetzt ist, darf kein schwarzer Rückstand erscheinen;

„ auf HCl und NHO_3: man destillirt eine Probe des fraglichen Essig bis auf einen geringen Rückstand ab; das letzte Drittel des Destillates prüft man mit $NAgO_3$ und mit Indigolösung; es darf mit ersterem kein weisser Niederschlag entstehen; letztere darf beim Erhitzen mit SH_2O_4 nicht entfärbt werden;

„ auf H_2SO_4 und HCl: 20 g Essig, mit je 1 cc $(NO_3)_2Ba$ und 1 cc NO_3Aglösung versetzt, müssen ein Filtrat geben, welches durch weiter zugesetzte Quantitäten vorgenannter Reagentien nicht mehr getrübt wird;

„ auf Metalle: H_2S darf keinen Niederschlag hervorrufen;

„ auf Brenzsubstanzen: Geruch bei und nach dem Neutralisiren mit Soda oder Pottasche.

Acetum pyrolignosum.

Gewinnung: Der Holzessig ist ein Product der trockenen Destillation des Holzes, bei welcher, ausser Holzkohle, Gas, Theer und wässrige Flüssigkeit entstehen, welche aus den verschiedensten Körpern zusammengesetzt sind, deren wichtigster für den Holzessig das Kreosot ist, welches jenem in der Hauptsache Geruch und Wirkung ertheilt. Der rohe Holzessig wird durch Rectification gereinigt, die beiden letzten Zehntel sollen in der Retorte zurückbleiben.

Eigenschaften: Der rohe Holzessig ist eine braune, empyreumatisch-sauer riechende Flüssigkeit, welche 6 % Essigsäure enthalten soll. Der rectificirte Holzessig ist heller, als der rohe, ärmer an sogenannten Brandharzen.

Prüfung auf H_2SO_4: der mit Wasser verdünnte Holzessig soll durch $(NO_3)_2Ba$ nicht gefällt werden;

„ auf Metalle: ebensowenig durch H_2S.

Acidum aceticum.

Gewinnung: Die reine Essigsäure, oder der Eisessig, wird indirect aus dem Holzessig dargestellt. Nachdem beim Fabrikbetriebe das erste Zehntel abgetrieben und als roher Methylalkohol beseitigt ist, wird der Rest des Holzessigs entweder direct mit Soda oder mit Aetzkalk gesättigt. Die Kalkacetatlösung wird durch schwefelsaures Natrium zersetzt und die vom Gyps abgelassene

Natriumacetatlösung eingedampft und geglüht (bei ca. 200°), um organische Substanzen zu verkohlen resp. zu verbrennen und zu verflüchtigen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und zur Krystallisation gebracht. Dieses Rothsalz wird entwässert und durch Destillation mit Schwefelsäure zersetzt:



$$C_2H_5NaO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + C_2H_4O_2$$

Am Schlusse der Destillation erscheint häufig eine Trübung, welche von abgeschiedenem Schwefel bewirkt wird. Diese wird hervorgerufen durch organische Substanz (Kohlenstoff), welche auf Natriumsulfat einwirkt und dieses zu Schwefelnatrium reducirt (auch die Bildung von schwefliger Säure bewirkt); das Schwefelnatrium zerfällt wiederum



$$NaHSO_4 + 2C = NaSH + 2CO_2$$

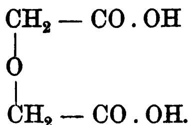


$$NaSH + C_2H_4O_2 = C_2H_3NaO_2 + H_2S$$

und lässt Schwefelwasserstoff entstehen, welche aus der schwefligen Säure die Abscheidung des Schwefels veranlasst. Sodann geht bisweilen Salzsäure mit über, dem Chlornatriumgehalt des Rothsalzes entstammend. Ausgeschlossen ist auch das Auftreten von arseniger Säure aus der Schwefelsäure nicht.

Aus diesen Gründen wird das Destillat unter Zusatz von Natriumacetat, um die Salzsäure zu entfernen, und Kaliumbichromat, welches schweflige Säure in Schwefelsäure überführt, rectificirt. Um ein arsenfreies Präparat zu erhalten, ist es nothwendig, durchaus arsenfreie Schwefelsäure zur Zersetzung des Rothsalzes zu verwenden. — Reine Essigsäure wird auch erhalten durch Zersetzung des Bleiacetates durch Schwefelsäure, durch trockene Destillation von Kupferacetat, von Kaliumacetat (300°) etc.

Eigenschaften: Wasserklare, stechend sauer riechende und schmeckende Flüssigkeit, welche bei 118° siedet, bei 16° fest, eisähnlich (Eisessig), wird, völlig flüchtig ist, brennbar, ätherische Oele, Campfer, Harze löst, klar mischbar mit Wasser, Weingeist und Aether ist. Spec. Gew. 1,064 bei 15°. Durch Chloriren der Essigsäure entsteht Mono-, Di- und Trichloressigsäure unter Austritt von Wasserstoff. Die krystallinische Monochloressigsäure $\begin{array}{l}CH_2Cl\\ |\\ CO.OH\end{array}$ geht beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung in Glycolsäure über, aus welcher beim Erhitzen mit Hydroxyden zweibasischer Metalle die zweibasische Diglykolsäure entsteht:



$$\begin{array}{l}CH_2 - CO.OH\\ |\\ O\\ |\\ CH_2 - CO.OH.\end{array}$$

Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht Amidoessigsäure:



bei Einwirkung von Cyankalium Cyanessigsäure:



Sie bildet eine Reihe von Salzen, welche meistens in Wasser und Weingeist löslich sind und Acetate genannt werden. Die wässrigen Lösungen werden durch Silberlösung grau gefällt, durch Eisenchlorid blutroth gefärbt; beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird Essigsäure, auf Zusatz von Weingeist Essigäther entwickelt; beim Erhitzen mit arseniger Säure entsteht Diäthylarsenoxyd ($([CH_3]_2As)_2O$ (Kakodylgas). Die Pharmacopöe verlangt, dass 10 Theile officineller Essigsäure 1 Theil Citronenöl lösen, und dass 1 Th. 16 cc Normalalkalilösung sättige (96 %).

$$C_2H_4O_2 = 60$$
$$0{,}06 . 16 = 0{,}96 = 96\%$$

Prüfung auf SO_2 und organische Stoffe: 5 cc Essigsäure mit 15 cc Wasser und 1 cc Chamäleonlösung vermischt, dürfen innerhalb 10 Minuten nicht entfärbt werden;

„ auf SH_2O_4 und HCl: mit 20 Theilen Wasser verdünnt, darf die Essigsäure weder durch $BaCl_2$, noch durch $NAgO_3$,

„ auf Metalle: noch durch H_2S gefällt werden;

„ auf SO_2 und As: wie bei Acid. hydrochlor. angegeben.

Aufbewahrung: In mit Glasstopfen versehenen Gefässen.

Acidum aceticum dilutum.

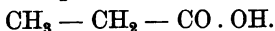
Acetum concentratum

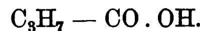
ist eine Mischung der reinen Essigsäure mit Wasser, welche bei einem spec. Gew. von 1,04 30 % Essigsäure besitzt, kann aber auch durch directe Zersetzung des Natriumacetates durch Schwefelsäure erhalten werden. 10 g müssen 50 cc Normalalkali sättigen.

$$0{,}06 . 50 = 3{,}0 = 30\%.$$

Acetum purum

(Acetum destillatum) ist eine Mischung von 1 Theil des vorigen Präparates mit 4 Theilen Wasser, welche 6 % Essigsäure enthalten soll. Muss ein gleiches Quantum Normalalkali sättigen.





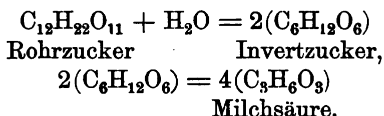
Propionsäure $C_3H_6O_2$. — **Buttersäure $C_4H_8O_2$.**

$CH_3 - CH_2 - CO . OH$. — $C_3H_7 - CO . OH$.

Beide entstehen bei der Entmischung von Proteïnkörpern und sind in verschiedenen Secreten enthalten. Erstere ist nachgewiesen in gewissen Pflanzentheilen (den Blüthen von Achillaeaarten, im Fliegenpilz), ebenso letztere (in den Tamarinden, im Johannisbrod,

Tanacetum, Arnica u. a.). Letztere ertheilt ranziger Butter ihren penetranten Geruch. Erstere wird erhalten durch Oxydation des Propylalkohols und bildet eine farblose, sauer riechende Flüssigkeit, welche in ihrem ganzen Verhalten der Essigsäure sehr ähnlich ist. Die Chlorpropionsäure $CH_3 - CHCl - CO.OH$ wird durch Einwirkung von Ammoniak in Amidopropionsäure $CH_3 - CH.NH_2 - CO.OH$ (Alanin) verwandelt.

Ausser der Normalbuttersäure, welche durch Oxydation des Butylalkohols entsteht, existirt noch eine Isobuttersäure $(CH_3)_2 = CH - CO.OH$, welche in den vorbezeichneten Vegetabilien enthalten ist. Die Normalbuttersäure erhält man aus dem Zucker durch saure Gährung. Lässt man Rohrzucker unter Zusatz von Weinsäure, fauligem Käse und Schlämmkreide vergähren, so wird der Rohrzucker in Invertzucker, der letztere in Milchsäure verwandelt:

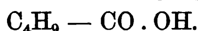


$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2(C_6H_{12}O_6)$$
Rohrzucker — Invertzucker,
$$2(C_6H_{12}O_6) = 4(C_3H_6O_3)$$
Milchsäure.

Das Calciumlactat geht bei noch weiterer Wasseraufnahme in Calciumbutyrat über, welches durch Schwefelsäure zersetzt wird, um die Buttersäure abzuscheiden.

Die Normalbuttersäure, welche in der Form eines Glycerides in der Butter enthalten ist und rancider Butter ihren eigenthümlichen Geruch ertheilt, ist eine farblose, ätzende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,986 bei 15°, welche bei 163° siedet und bei niederer Temperatur zu einer wallrathähnlichen Masse erstarrt.

Baldriansäure $C_5H_{10}O_2$.



$$C_4H_9 - CO.OH.$$

Vorkommen: In gewissen Pflanzentheilen in Form zusammengesetzter Aether (Valeriana off., Angelica Archang., Viburnum Opulus, Anthemis nobilis u. A.); als Product bei der Verwesung von Proteïnkörpern; in einzelnen thierischen Secreten.

Gewinnung: Man destillirt von einem Baldrianwurzelaufguss so lange Flüssigkeit ab, als das Destillat überhaupt sauer reagirt, neutralisirt dasselbe mit Soda, nachdem das, auf der Flüssigkeit schwimmende, ätherische Oel abgenommen worden ist (bequemer wendet man bei der Destillation eine Florentiner Flasche an). Die Natriumvalerianatlösung wird fast zur Trockne verdampft, und durch Destillation mit mässig verdünnter Schwefelsäure zersetzt; die auf dem Destillat schwimmende Baldriansäure wird mit Pipette abge-

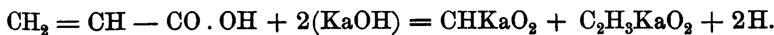
hoben oder mittelst Scheidetrichter von der unteren Flüssigkeit getrennt. Die im Frühjahr gesammelten Wurzeln liefern überwiegend Baldriansäure, während die im Herbst gesammelten mehr ätherisches Oel liefern. — Oder: 5 Theile zerriebenes Kaliumbichromat werden in einer aufrecht stehenden Retorte mit einem Gemisch von 1 Theil reinem Amylalkohol und 2 Theilen Schwefelsäure übergossen, und bei gelindem Kohlenfeuer der Destillation unterworfen. Das zuerst übergehende, milchig erscheinende Destillat wird entfernt; das später übergehende wird von der überstehenden ätherischen und aldehydhaltigen Schicht befreit, mit Sodalösung gesättigt, und durch Destillation mit Schwefelsäure zersetzt. Die auf eine oder andere Art gewonnene Säure wird über Chlorcalcium rectificirt.

Eigenschaften: Die Baldriansäure, welche früher officinell war, ist ein Gemenge von Isobaldriansäure $(CH_3)_2 = CH - CH_2 - CO . OH$ mit isomeren Baldriansäuren, von welchen vier construirbar und auch thatsächlich bekannt sind. Sie bildet eine farblose, eigenthümlich durchdringend riechende Flüssigkeit, welche klar mischbar ist mit Weingeist, Aether und 30 Theilen Wasser. Spec. Gew. 0,95 bei 15°; Siedepunkt 175°. Die baldriansauren Salze sind meistens in Wasser löslich, haben ein wallrathähnliches Aeussere, riechen mehr oder weniger nach Baldriansäure und rotiren, auf Wasser geworfen.

Die folgenden Säuren sind in Form von zusammengesetzten Aethern (als Glyceride) in vielen natürlichen Fetten enthalten, so

Capronsäure	$C_5H_{11} - CO . OH$,	im Talg, im Cocosnussöl.
Oenanthsäure	$C_6H_{13} - CO . OH$,	im ranciden Ricinusöl.
Caprylsäure	$C_7H_{15} - CO . OH$,	in der Butter, in thierischen Secreten.
Pelargonsäure	$C_8H_{17} - CO . OH$,	im Pelargonöl.
Caprinsäure	$C_9H_{19} - CO . OH$,	im Cocosnussöl und in thierischen Fetten.
Laurinsäure	$C_{11}H_{23} - CO . OH$,	im Lorbeeröl.
Myristicinsäure	$C_{13}H_{27} - CO . OH$,	im Muskatöl.
Palmitinsäure	$C_{15}H_{31} - CO . OH$,	in fast allen Fetten.
Stearinsäure	$C_{17}H_{35} - CO . OH$,	überwiegender Bestandtheil der festen Fette.
Cerotinsäure	$C_{26}H_{53} - CO . OH$,	im Wachs } frei.
Melissinsäure	$C_{29}H_{59} - CO . OH$,	im Carnaubawachs } frei.

Diesen Säuren anschliessen sich die den Allylalkoholen entsprechenden Akrylsäuren; sie gehen beim Schmelzen mit Aetzalkalien über in Essigsäure und ein anderes Glied der Fettsäurenreihe:



$$CH_2 = CH - CO . OH + 2(KaOH) = CHKaO_2 + C_2H_3KaO_2 + 2H.$$

Akrylsäure — Kaliumformiat — Kaliumacetat

Akrylsäuren.

Oelsäurereihe.

Akrylsäure	$C_2H_3 - CO.OH$,	dem Allylalkohol entsprechend.
Crotonsäure	$C_3H_5 - CO.OH$,	im Crotonöl, als Glycerid; drei Isomere bekannt.
Angelikasäure	$C_4H_7 - CO.OH$,	in d. Angelikawurzel (krystallinisch), im Oel von Anthemis nobilis.
Brenzterebinsäure	$C_5H_9 - CO.OH$,	Zersetzungsprodukt der Terebinsäure (aus Terpenthinöl durch Oxydation).
Hypogaeasäure	$C_{15}H_{29} - CO.OH$,	als Glycerid im Erdnussöl u. im frischen Cetaceum.
Oelsäure	$C_{17}H_{33} - CO.OH$.	
Erucasäure	$C_{21}H_{41} - CO.OH$,	als Glycerid im fetten Senföl, Rüböl und Traubenkernöl.

Oelsäure.

Acidum oleïnicum. Elainsäure.

Gewinnung: Diese Säure, welche als Glycerid den Hauptbestandtheil der flüssigen, nicht austrocknenden Fette bildet, findet in der Pharmacie mannigfache Anwendung, so zur schnellen Herstellung von Seifen, Seifenspiritus, Linimenten, auch ihre Salze finden Anwendung (Hydrargyrum oleinicum, Plumbum oleinicum). Die rohe Oelsäure (das Stearinöl des Handels) wird als Nebenprodukt bei der Stearinkerzenfabrikation erhalten. Bei der Destillation der Fette mit überhitztem Wasserdampf werden diese gespalten und in ihre Säuren und Glycerin zersetzt (vide Glycerin). Die reine Oelsäure erhält man durch Digestion des Bleipflasters mit Aether, Ausfällen des Bleies mit Salzsäure, und Verdampfen der vom Blei abfiltrirten ätherischen Oelsäurelösung im Vacuum, oder durch Abdestilliren des Aethers; der Rückstand wird möglichst schnell bis auf unter 0° abgekühlt, die ausgeschiedenen Krystalle werden zwischen Fliesspapier getrocknet.

Eigenschaften: Reine Oelsäure bildet bei 4° schöne, weisse Krystalle, die jedoch bei höherer Temperatur schmelzen und bei 14° flüssig bleiben. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether. Salpetrige Säure verwandelt die Oelsäure in Elaidinsäure, welche isomer mit jener, krystallinisch, ist und

sich in vieler Beziehung ähnlich, wie die Elainsäure selbst, verhält. Salpetersäure wirkt in der Hitze heftig auf die Oelsäuren ein und zersetzt sie, unter Bildung einer Reihe von Fettsäuren.

Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$, im Ricinusöl, als Glycerid.

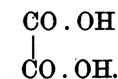
Zweibasische Säuren.

Oxalsäurereihe.

Säuren, ableitbar von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch Carboxyl ersetzt sind, und welche in Folge dessen zwei Reihen von Salzen (neutrale und saure) zu bilden vermögen.

Oxalsäure $C_2H_2O_4$, $2H_2O$.

Kleesäure. Zuckersäure.

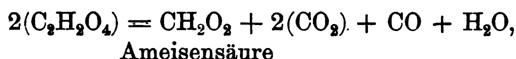


Vorkommen: Die Kleesäure kommt natürlich gebildet vor in verschiedenen Vegetabilien, so in Rumex-, Oxalis-, Rheumarten u. a.; sie findet sich auch in animalischen Theilen, in der Gallblase den Harnsteinen, im Guano, überall an Basen gebunden.

Gewinnung: 1 Theil Rohrzucker oder Stärkemehl wird mit 8 Theilen Salpetersäure (1,38) erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen; die Lösung wird bei gelinder Wärme eingedampft (bis auf 0,16 Volum) und zur Krystallisation hingestellt; die gesammelten und getrockneten Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. — Die fabrikmässige Darstellung geschieht aus Sägespähnen (Cellulose). Diese werden mit Aetzkalium und Aetznatrium zusammen erhitzt; der Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt. Das nach Eindampfen der geklärten Lauge zurückbleibende oxalsaure Natrium wird mit Kalkmilch aufgekocht, das gesammelte Calciumoxalat mit Schwefelsäure zersetzt und die vom Gyps abgelassene Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften: Die Oxalsäure bildet farblose, luftbeständige, sauer schmeckende Krystalle mit $2H_2O$, welche dem monoklinometrischen Systeme angehören, sehr wenig löslich in Aether, leicht löslich in Weingeist, löslich in 8 Theilen Wasser sind, bei 100°

Wasser verlieren, bei 143⁰ sieden, bei noch höherer Temperatur zersetzt werden:



$$2(C_2H_2O_4) = CH_2O_2 + 2(CO_2) + CO + H_2O,$$

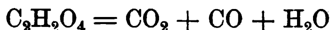
Ameisensäure

beim Erhitzen mit Glycerin zerfällt die Oxalsäure in Ameisensäure und Kohlensäure:



$$C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2,$$

beim Erhitzen mit Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser:



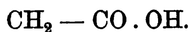
$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O$$

und kann an dem entweichenden, brennbaren Kohlenoxyd erkannt werden; beim Erhitzen mit Aetzalkalien entsteht das kohlensaure Salz. Die Oxalsäure bildet neutrale und saure Salze, von welchen erstere in Wasser löslicher sind, als die letzteren. Oxalsäure und deren Salzlösungen werden durch Kalklösung leicht erkannt an dem weissen Niederschlage von Calciumoxalat. Freie Oxalsäure reducirt Gold aus seinen Lösungen.

Prüfung: Beim Erhitzen auf Platinblech darf kein Rückstand verbleiben.

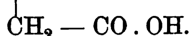
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$.

Acidum succinicum.



$CH_2 - CO.OH.$

|

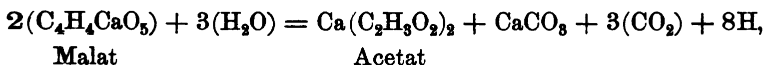


$CH_2 - CO.OH.$

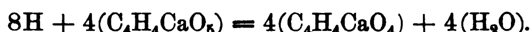
Vorkommen: Im Bernstein, Terpenthin, Braunkohlen und andern Harzen; in verschiedenen Vegetabilien (Stachelbeeren, Wermuth, Lattich u. a.) und in mancherlei thierischen Organen und Flüssigkeiten (Leber, Milz, Thymusdrüse; wässrigen Exsudaten, Speichel, Harn); entsteht in kleinen Mengen bei Gährungs- und Fäulnissprocessen.

Gewinnung: Die fabrikmässige Gewinnung der officinellen Bernsteinsäure geschieht durch trockene Destillation des Bernsteins, Sammeln der rohen Bernsteinsäure, Trocknen zwischen Fliesspapier und wiederholtes Umkrystallisiren unter Zusatz von Kohle zur Entfärbung der Säure. — Eine reine Säure erhält man durch Kochen der so dargestellten Säure mit Salpetersäure (zur Zerstörung des ätherischen Oeles) und wiederholtes Umkrystallisiren. — Eine andere Methode der Bernsteinsäuregewinnung ist die durch Umsetzung der Apfelsäure. Nicht völlig reife Vogelbeeren, welche Apfelsäure enthalten, werden ausgepresst; der ausgepresste Saft wird mit Kreide

übersättigt, das Calciummalat gesammelt, mit altem Käse oder Bierhefe und etwas Wasser angerührt und bei einer Temperatur von 30—40° der Gährung überlassen. Die Zersetzung des äpfelsauren Calcium in Bernsteinsäure (Essigsäure, Kohlensäure und Wasser) geht bald von Statten (in 3—4 Tagen); das Succinat, welches neben $CaCO_3$ sich abscheidet, wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die vom Gyps abgelassene Flüssigkeit wird mit Thierkohle gereinigt und zur Krystallisation gebracht.



$$\underset{\text{Malat}}{2(C_4H_4CaO_5)} + 3(H_2O) = \underset{\text{Acetat}}{Ca(C_2H_3O_2)_2} + CaCO_3 + 3(CO_2) + 8H,$$



$$8H + 4(C_4H_4CaO_5) = 4(C_4H_4CaO_4) + 4(H_2O).$$

Eigenschaften: Ausser der officinellen Säure ist noch die isomere Isobernsteinsäure $CH_3 - CH_2 = (CO \,.\, OH)_2$ bekannt, deren Alkalisalze durch Eisenchlorid nicht gefällt werden. — Die officinelle Bernsteinsäure bildet gelbliche Krystalle, welche meist in Krusten vereinigt sind, nach Bernsteinöl riechen, bei 180° schmelzen, in Nadeln sublimiren, bei 235° sieden, und unter Ausstossung hustenerzeugender Dämpfe völlig flüchtig sein müssen. Die Säure ist löslich in 20 Theilen kaltem, in gleichen Theilen heissem Wasser, ferner in 10 Theilen Weingeist; schwer löslich in Aether, unlöslich in Terpenthinöl. Die Bernsteinsäure bildet mit Basen neutrale und saure Salze, deren wässrige Lösungen durch neutrale Eisenchloridlösung blassroth gefällt werden.

Prüfung auf Weinsäure und Citronensäure: wenn die wässrige Lösung von 1 g Bernsteinsäure mit Ammoniak stark übersättigt worden ist, so muss nach Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung und starkem Umschütteln die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit wasserhell sein; auch darf die wässrige Lösung durch Kalkwasser nicht getrübt werden (Oxalsäure);

„ auf SH_2O_4: die wässrige Lösung darf auch weder durch $BaCl_2$,

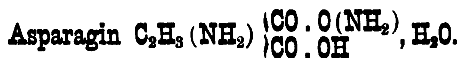
„ auf Oxalsäure: noch durch $CaCl_2$,

„ auf Metalle: noch durch H_2S gefällt werden;

„ auf NHO_3: wird auf die mit gleichem Volum H_2SO_4 versetzte wässrige Lösung noch heisse Eisenvitriollösung geschichtet, so darf keine braune Zone entstehen;

„ auf stickstoffhaltige Beimengungen: beim Erhitzen mit Aetzkalk darf nicht Ammoniak entwickelt werden.

Als ein Derivat der Bernsteinsäure ist anzusehen das



Amidobernsteinsäureamid,

welches fertig gebildet im Spargelsafte, der Althäa- und Süssholzwurzel, der Belladonna, den Keimen der Papilionaceen vorkommt, und durch vorsichtiges Abdampfen der filtrirten Auszüge dieser Theile, resp. Krystallisirenlassen erhalten werden kann. Das Asparagin bildet schöne, grosse, wasserklare, rhombische Krystalle, welche in Wasser leicht, nicht löslich in Weingeist und Aether sind, beim Behandeln mit wasserabgebenden Substanzen in Asparaginsäure verwandelt werden, unter Entwickelung von Ammoniak.

Von anderen zweibasischen Säuren mögen noch folgende Erwähnung finden:

Brenzweinsäure $C_3H_6 = (CO.OH)_2$, vier Isomere,

Adipinsäure $C_4H_8 = (CO.OH)_2$,

Pimelinsäure $C_5H_{10} = (CO.OH)_2$,

Suberinsäure $C_6H_{12} = (CO.OH)_2$,

Lepargylsäure $C_7H_{14} = (CO.OH)_2$

Sebacinsäure $C_8H_{16} = (CO.OH)_2$,

Roccellsäure $C_{15}H_{30} = (CO.OH)_2$.

Von

dreibasischen Säuren

ist nur eine bekannt, welche als Propan zu betrachten ist, in welchem 3 H durch 3 (CO.OH) ersetzt sind, die

Glyceryltricarbonsäure $C_3H_5 \equiv (CO.OH)_3$.

Tricarballylsäure,

welche im Zuckerrübensaft vorkommt, auch durch Reduction der Citronensäure, auch aus dem Glyceryltribromid gewonnen werden kann, jedoch ebenso, wie die vorgenannten Säuren, ohne pharmaceutisches Interesse ist.

Alkoholsäuren.

Unter diesem Namen werden Verbindungen verstanden, welche zu betrachten sind als Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, in welchen Wasserstoffatome sowohl durch Hydroxyle, als wie auch durch Carboxylgruppen vertreten sind. Je nach der Anzahl der substituirten Wasserstoffatome überhaupt, wird ihre Atomigkeit bezeichnet; ihre Basicität wird durch die Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen bemessen. Mit Rücksicht darauf, dass sie sich von den Fettsäuren durch einen Mehrgehalt an Sauerstoff unterscheiden, werden sie auch Oxysäuren genannt:

Essigsäure $C_2H_4O_2$	Glykol-(Oxyessig-)säure $C_2H_4O_3$
Propionsäure $C_3H_6O_2$	Milch-(Oxypropion-)säure $C_3H_6O_3$
Buttersäure $C_5H_8O_2$	Oxybuttersäure $C_5H_8O_3$
Valeriansäure $C_6H_{10}O_2$	Oxyvaleriansäure $C_6H_{10}O_3$.

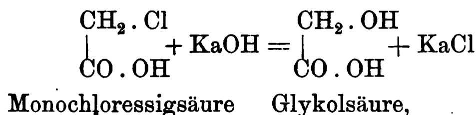
Während in diesen Säuren der Wasserstoff der Carboxylgruppe vorzugsweise durch Metalle ersetzt werden kann, ist der Wasserstoff der Hydroxylgruppe besonders leicht durch Alkoholradicale substituirbar.

Genau so, wie bei den früher beschriebenen Säuren durch Umlagerung einzelner Wasserstoffatome, sowie durch veränderte Stellung der Hydroxyl- und Carboxylgruppen zahllose Isomerieen denkbar sind, lassen sich auch bei den Alkoholsäuren Isomere construiren, indessen sind erst ausserordentlich wenige derartiger Körper dargestellt oder genauer studirt worden.

Einbasische Alkoholsäuren.

Milchsäurereihe.

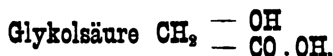
Man kann diese Säuren aus den Fettsäuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt durch Behandeln ihrer Halogensubstitute mit Aetzalkalien oder feuchtem Silberoxyd erhalten:



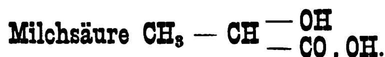
$$\begin{array}{l} CH_2 . Cl \\ | \\ CO . OH \end{array} + KaOH = \begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CO . OH \end{array} + KaCl$$

Monochloressigsäure Glykolsäure,

während sie durch Behandlung mit Jodwasserstoff in fette Säuren zurückverwandelt werden können.



Findet sich in unreifen Weintrauben und kann, künstlich dargestellt, in farblosen, leicht zerfliesslichen Krystallen erhalten werden. Ein bekanntes Derivat derselben ist die Amidoglykolsäure $CH_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{-NH_2}{-CO.OH}$ (Leimzucker, Glykokoll), welche durch Behandlung der Monobromessigsäure mit Ammoniak erhalten werden kann, gewöhnlich jedoch aus der Hippursäure dargestellt wird.



Acidum lacticum. Gährungsmilchsäure.

Optisch inactive Aethylidenmilchsäure.

Vorkommen: In saurer Milch, in gegohrenen Früchten und Pflanzensäften, in vielen thierischen Flüssigkeiten; sie bildet sich besonders bei Einwirkung eines Fermentes auf Zuckerlösungen (Milchsäuregährung).

Gewinnung: Eine Lösung von Rohrzucker, der etwas Weinsäure zugesetzt ist, wird mit einer Mischung von altem Käse und saurer Milch, in welcher (die Hälfte der angewandten Zuckermenge) Kreide vertheilt ist, vermischt und der Gährung überlassen. Der entstandene Brei von Calciumlactat wird unter Zusatz einer geringen Menge Aetzkalk in kochendem Wasser gelöst, die Colatur zur Krystallisation hingestellt. Die durch Pressen getrockneten Krystalle werden in wenig siedendem Wasser gelöst und mit berechneter Menge Schwefelsäure zersetzt. Die Flüssigkeit wird heiss colirt und der Colatur die, der Schwefelsäure entsprechende, Menge kohlensaures Zink zugesetzt, mit dieser gekocht. Das Filtrat wird zur Krystallisation gebracht; die Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Der letzten Lösung des Zinklactates wird das Zink durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand mit Aether aufgenommen und der ätherische Auszug im Vacuum bis zum Uebrigbleiben der Milchsäure verdunstet. — Schneller kommt man zum Ziel, wenn man 100 g faulen Käse und 1200 g ZnO in 4 L. saurer Milch vertheilt, 3 Ko. Rohr- oder Milchzucker in 17 L. heissem Wasser gelöst zusetzt und der Gährung überlässt, bis eine feste Kruste von Zinklactat gebildet ist, die wie oben beschrieben gereinigt wird. Bei Anwendung von Rohrzucker hat man noch 15 g Weinsäure zur Invertirung des Zuckers zuzufügen.

Isomer, und dieselben Zersetzungsproducte liefernd, wie die inactive ist die (rechts) active Fleisch- oder Paramilchsäure,

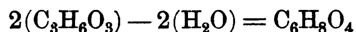
welche folgendermassen bereitet wird: ein mit kaltem Wasser bereiteter Fleischauszug wird aufgekocht zur Entfernung der Eiweissstoffe, filtrirt und mit Barytwasser gefällt. Dem Filtrat wird überschüssig zugesetzter Baryt durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt; nach dem Filtriren wird eingedampft bis zur Syrupconsistenz. Der Rückstand wird mit Aether, dem geringe Mengen Schwefelsäure zugesetzt sind, aufgenommen und durchgeschüttelt. Die ätherische Schicht wird abgehoben und bis zum Zurückbleiben der Milchsäure im Vacuum verdunstet.

Eigenschaften: Die gewöhnliche Milchsäure ist eine syrupdicke, farblose, sauer schmeckende Flüssigkeit, welche klar mischbar ist mit Wasser, Weingeist und Aether, mit leuchtender Flamme brennbar. Spec. Gew. 1,22 bei 15°, Siedepunkt 200°. Beim Erhitzen auf 130° geht sie in Dilactylsäure



$$2(C_3H_6O_3) - H_2O = C_6H_{10}O_5,$$

beim Erhitzen auf 150° in Lactid (Milchsäureanhydrid)



$$2(C_3H_6O_3) - 2(H_2O) = C_6H_8O_4$$

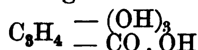
über, welches aus Alkohol in tafelförmigen Krystallen erhalten werden kann, die schnell erhitzt, in Aldehyd und Kohlensäure zerfallen. Verdünnte Salpetersäure führt Milchsäure in Oxalsäure über; verdünnte Schwefelsäure bildet beim Erhitzen auf 130° Ameisensäure und Aldehyd. Unter Einwirkung eines thierischen Fermentes wird sie zersetzt in Buttersäure und Kohlensäure unter Wasserstoffentwicklung.

Prüfung auf SH_2O_4: die wässrige Lösung darf durch $BaCl_2$ nicht gefällt werden;
„ auf Ca: die mit Ammon gesättigte Lösung darf durch oxalsaures Ammon nicht gefällt werden;
„ auf Zn: ebensowenig durch Schwefelwasserstoff;
„ auf Cl: die wässrige Lösung darf durch $NAgO_3$ nicht gefällt werden;
„ auf Essig- und Buttersäure: beide sind am Geruche zu erkennen;
„ auf Mannit: die Milchsäure muss in Aether klar löslich sein;
„ auf Glycerin: wird die Säure mit überschüssigem ZnO im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit der dreifachen Menge absoluten Alkohols ausgezogen, so darf das Filtrat nach dem Verdunsten keinen süss schmeckenden Rückstand hinterlassen.

Die bisher beschriebenen Säuren sind einbasisch, aber zweiatomig.

Einbasisch und dreiatomig ist die Glycerinsäure $C_2H_3 \begin{smallmatrix} -(OH)_2 \\ -CO.OH \end{smallmatrix}$

Einbasisch und vieratomig ist die Erythroglucinsäure



$$C_3H_4 \begin{smallmatrix} -(OH)_3 \\ -CO.OH \end{smallmatrix}$$

Einbasisch und sechsatomig ist die Glukonsäure $C_5H_6 \begin{smallmatrix} -(OH)_5 \\ -CO.OH. \end{smallmatrix}$

Zweibasische Alkoholsäuren.

Aepfelsäurereihe.

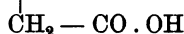
Die Glieder dieser Reihe unterscheiden sich von denen der Oxalsäurereihe mit gleichem Kohlenstoffgehalt durch ein Plus von 1 Atom Sauerstoff und können aus den Halogensubstituten derselben genau so dargestellt werden, wie die Glieder der Milchsäurereihe aus den Halogensubstituten der fetten Säuren; sie stehen daher zu den erstgenannten in dem Verhältniss von Oxysäuren.



Aepfelsäure $C_2H_3 \begin{smallmatrix} -OH \\ -(CO.OH)_2. \end{smallmatrix}$







$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 - CO.OH \end{array}$$

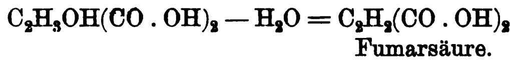
Optisch active Oxybernsteinsäure.

Vorkommen: Frei und an Basen gebunden in den meisten essbaren Früchten, besonders reichlich im unreifen Zustande (in den Früchten von Berberis vulgaris bis zu 6 %).

Gewinnung: Der Saft unreifer Aepfel oder Vogelbeeren wird mit Kalkmilch fast gesättigt, gekocht, und das sich abscheidende neutrale Calciummalat gesammelt. Einer Lösung desselben in verdünnter Salpetersäure krystallisirt saures Calciummalat aus, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Die letzte Lösung dieses Salzes wird mit Bleizucker gefällt, das Bleimalat durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften: Die optisch links wirkende Aepfelsäure ist dreibasisch, aber dreiatomig; ausser ihr existirt eine optisch inactive Säure, welche die gleichen Zersetzungsproducte liefert, und eine Isoaepfelsäure, welche andere Zersetzungs-Producte liefert, jedoch wenig studirt ist. Die gewöhnliche Aepfelsäure bildet glänzende, büschlig vereinigte nadelförmige Krystallconglomerate, welche leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether

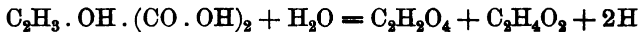
sind, bei 100° Wasser verlieren, bei 150° übergehen in Fumarsäure unter Wasserabscheidung:



$$C_2H_3OH(CO\,.\,OH)_2 - H_2O = C_2H_2(CO\,.\,OH)_2$$

Fumarsäure.

Aepfelsäure entwickelt beim Erhitzen mit Schwefelsäure Kohlenoxyd, wird beim Erhitzen mit Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt, spaltet sich beim Schmelzen mit Aetzalkalien in Oxal- und Essigsäure:

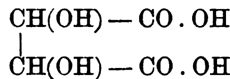


$$C_2H_3\,.\,OH\,.\,(CO\,.\,OH)_2 + H_2O = C_2H_2O_4 + C_2H_4O_2 + 2H$$

und lässt, in Berührung mit Fermenten, Buttersäure, Bernsteinsäure und Essigsäure entstehen.

Fumarsäure ist eine in gewissen Pflanzen (Fumaria) enthaltene, krystallisirbare Verbindung, welche beim Erhitzen auf 260° in die ihr isomere Maleinsäure übergeht.

Weinsäure



$$\begin{array}{l} CH(OH) - CO\,.\,OH \\ | \\ CH(OH) - CO\,.\,OH \end{array}$$

Dioxybernsteinsäure.

Die Weinsäure ist eine vieratomige, zweibasische Säure und kann betrachtet werden als Dioxybernsteinsäure. Die Glieder dieser Reihe (der Weinsäurereihe) lassen sich, soweit sie überhaupt bekannt sind, aus den Dibromsubstituten der Oxalsäurereihe durch Behandeln derselben mit KaOH oder feuchtem Silberoxyd darstellen, durch Behandeln mit HJ aber wieder zu Gliedern der Oxalsäurereihe regeneriren.

Vorkommen: Frei und an Basen gebunden sehr verbreitet im Pflanzenreich, vorzugsweise in den Beerenfrüchten.

Darstellung: Die fabrikmässige Darstellung der gewöhnlichen Weinsäure geschieht aus dem, beim Lagern des Weines an den Fasswänden sich absetzenden, Weinstein. Dieser wird zermahlen und mit Kalkmilch gekocht. Hierbei wird ein Theil gelöst zu neutralem Kaliumtartrat, während der andere Theil als Calciumtartrat ungelöst bleibt. Letzteres wird gesammelt, während ersteres mittelst Chlorcalcium in letzteres verwandelt, mit dem bereits gesammelten vereinigt und nun, gemeinschaftlich mit diesem, durch Schwefelsäure zersetzt wird:

1. $2(C_4H_4KaHO_6) + Ca(OH)_2 = C_4H_4CaO_6 + C_4H_4Ka_2O_6 + 2(H_2O)$
2. $(C_4H_4Ka_2O_6) + CaCl_2 = C_4H_4CaO_6 + 2(KaCl)$
3. $C_4H_4CaO_6 + H_2SO_4 = CaSO_4 + C_4H_6O_6$

Statt der Kalkmilch wird auch Schlämmkreide, statt des Chlorcalcium Gyps verwendet. Der Kalkzusatz darf nie bis zur völligen Sättigung geschehen, um die Ausscheidung von Eisenverbindungen zu verhüten.

Die vom Gyps abgelassene Weinsäurelösung wird eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Da die Operationen der Kalkfällung oft in bleiernen Gefässen vorgenommen werden, so ist die käufliche Weinsäure stets auf Blei zu prüfen.

Eigenschaften: Die Weinsäure kommt in fünf isomeren Modificationen vor:

1. Gewöhnliche, officinelle (Rechts-) Weinsäure. Diese bildet wasserklare Rhomben, mit rechtshemiedrischen Endflächen, welche luftbeständig, in 96 Theilen Wasser und in 2 Theilen Weingeist löslich sind, beim Erhitzen auf 180° Weinsäureanhydrid bilden, bei höherer Temperatur ohne Rückstand verbrennen, dabei vorher Pyrotraubensäure, Pyroweinsäure, Essigsäure, Aldehyd, Kohlensäure, Kohlenoxyd entstehen lassen und einen eigenthümlichen (Caramel-) Geruch entwickeln. In 5 Th. rauchender NHO_3 gelöst und mit gleichem Vol. H_2SO_4 vermischt, erstarrt die Masse zu Nitroweinsäure $C_2H_2(O.NO_2)\begin{matrix}-CO.OH\\-CO.OH\end{matrix}$, welche aus Weingeist krystallinisch zu erhalten ist, in Wasser jedoch sich umsetzt und als Tartronsäure $CH(OH).(CO.OH)_2$ auskrystallisirt. Das Tartronsäuredibromid geht beim Kochen mit KaOH über in Dioxymalonsäure (Mesoxalsäure) $C(OH)_2.(CO.OH)_2$. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht, unter Abscheidung von Kohle, Kohlensäure, Kohlenoxyd und schweflige Säure. Oxydirende Substanzen zersetzen die Weinsäure in Ameisensäure, CO_2 und H_2O; NHO_3 bildet Oxalsäure. Beim Erwärmen durch Reiben werden die Krystalle rechts negativ, links positiv elektrisch. Die Weinsäure bildet zwei Reihen von Salzen, deren Lösungen, wie die der Weinsäure selbst, die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenken, Silberlösung beim Kochen reduciren und einen metallischen Spiegel absetzen. Freie Weinsäure wird durch Kalisalz erkannt an der Bildung des schwer löslichen Kaliumbitartrates; in neutralen weinsauren Salzlösungen rufen Chlorcalciumlösung, auch Kalkwasser weisse Niederschläge hervor, welche in Essigsäure leicht löslich sind.

2. Anti- (Links-) Weinsäure zeigt in allen Punkten ein der vorigen entgegengesetztes Verhalten, ist jedoch nur Kunstprodukt.

3. Trauben- (Parawein-) Säure kann zerlegt werden in Rechts- und Linksweinsäure, und bildet sich, wenn Lösungen beider heiss zusammengemischt werden. Bei der Einwirkung von Natronlauge oder Aetzammon auf saures traubensaures Kalium bilden sich

Krystalle, die rechts und links hemiedrisch, von einander durch Auslesen getrennt werden können. — Rechtsweinsäure geht bei längerem Erhitzen (30 Stunden) mit Wasser im Oelbade in Traubensäure über.

4. Inactive Weinsäure, ist, wie die vorige, optisch unwirksam, lässt sich aber nicht, wie jene, in optisch wirksame Weinsäuren verlegen.

5. Metaweinsäure ist eine amorphe Masse, welche beim Schmelzen der Rechtsweinsäure (bei 160°) entsteht, den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt, bei längerer Aufbewahrung aber wieder in die erste Modification zurückgeht.

Prüfung der off. Weinsäure auf Löslichkeit in Wasser,
„ auf Unlöslichkeit in Aether;
„ auf völlige Flüchtigkeit beim Verbrennen;
„ auf Metalle: eine Lösung in 2 Th. Wasser darf beim Ueberschichten mit gesättigtem H_2Swasser keine braune Zone zeigen;
„ auf SH_2O_4: eine Lösung in 10 Th. Wasser darf weder durch N_2BaO_6lösung,
„ auf Ca: noch durch Ammoniumoxalat getrübt werden;
„ auf Reinheit im Allgemeinen: 0,75 g Weinsäure müssen 10 cc Normalalkali neutralisiren (1 Molekul $C_4H_6O_6$ = 150; $^1/_2$ Mol. = 75).

Zuckersäure $C_4H_4(OH)_4 \begin{matrix} - CO . OH \\ - CO . OH \end{matrix}$ und die isomere Schleimsäure sind sechsatomige zweibasische Alkoholsäuren, welche bei der Oxydation der Zuckerarten mittels Salpetersäure entstehen.

Dreibasische Alkoholsäuren.

Citronensäure $C_3H_4 \begin{matrix} - OH \\ - (CO . OH)_3 \end{matrix}$, H_2O.

Acidum citricum.

Vorkommen: In den meisten essbaren, sauren Früchten, neben Aepfel- und Weinsäure frei und an Basen gebunden.

Gewinnung: Fabrikmässig. Unreife Limonen, welche erst vom ätherischen Oel befreit werden, werden gepresst, 2800 Stück sollen ca. 100 Ko. Saft mit 4—6 % (der beste Saft enthält gegen 9 %) Citronensäure geben. Der Saft wird mit oder ohne Zusatz von Marmor oder $Ca(OH)_2$ concentrirt und in dieser Form aus Sicilien exportirt. Die Darstellung der Citronensäure geschieht in chemischen Fabriken. Man lässt Citronensaft bis zur beginnen-

den Gährung stehen, filtrirt vom Schleim ab oder klärt direct mit Eiweiss, sättigt das Filtrat nicht ganz vollständig mit Kreide und Kalkmilch unter Erwärmung und zerlegt das gebildete Calciumcitrat vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure. Die vom Gyps abgelassene Citronensäurelösung wird concentrirt, mit Kohle entfärbt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Auch bei diesem Fabrikbetriebe werden, wie bereits bei der Weinsäurebereitung angegeben, vielfach Bleigefässe benutzt, weshalb jede Citronensäure auf Blei zu prüfen ist.

Eigenschaften: Farb- und geruchlose, durchscheinende, in feuchter Luft zerfliessliche, in der Wärme verwitternde, rhombische Säulen, welche löslich sind in $^3/_4$ Th. kaltem, in $^1/_2$ Th. heissem Wasser, ferner in 1 Th. Weingeist und in etwa 50 Th. Aether, und 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt die Citronensäure zu Kohlensäure und Wasser; beim Behandeln mit oxydirenden Substanzen entstehen Essigsäure, Kohlensäure, Oxalsäure; beim Behandeln mit Wasser abgebenden Substanzen spaltet sie sich in Essigsäure und Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst die Citronensäure (1:10) farblos (Weinsäure nicht).

Die Citronensäure vermag drei Reihen von Salzen zu bilden, deren wässrige Lösungen in der Kälte durch Kalkwasser nicht gefällt werden, wohl aber beim Erhitzen; beim Erkalten verschwindet das ausgeschiedene Calciumcitrat wieder.

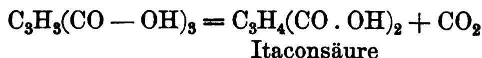
Prüfung auf Metalle: die wässrige Lösung darf durch H_2S nicht gefällt werden;
„ auf SH_2O_4: ebensowenig durch N_2BaO_6;
„ auf Weinsäure: auch nicht durch Kaliumacetat unter Zusatz von Alkohol;
„ auf Ca: auch weder durch Ammonoxalat,
„ auf Oxalsäure: noch durch Gypswasser;
„ auf allgemeine Verunreinigungen: 0,7 g Citronensäure müssen 10 cc Normalalkali sättigen (1 Molekul $C_6H_8O_7$ = 210: $^1/_3$ Mol. = 70).

Die Citronensäure schmilzt bei 100°, verliert ihr Krystallwasser bei 150° und geht bei 175° unter Abgabe von Wasser über in die ebenfalls dreibasische

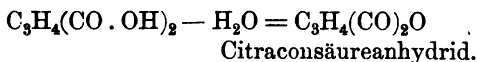
Aconitsäure $C_3H_3(CO.OH)_3$,

welche an Basen gebunden in Aconitum Napellus, Delphinium Consolida und in Equisetumarten vorkommt, und in reinem Zustande nadelförmige Plättchen darstellt, welche löslich sind in Wasser, Weingeist und Aether. Diese Säure geht beim Erhitzen auf 200°

über in zwei isomere Säuren, die Itaconsäure und die Citraconsäure; beide gut krystallisirbare Verbindungen.



$$C_3H_3(CO - OH)_3 = C_3H_4(CO . OH)_2 + CO_2$$
Itaconsäure



$$C_3H_4(CO . OH)_2 - H_2O = C_3H_4(CO)_2O$$
Citraconsäureanhydrid.

Meconsäure $C_4(OH) . (CO . OH)_3$.

Krystallisirbare Säure im Opium, welche beim Erhitzen der wässrigen Lösung übergeht in Comensäure.

Zusammengesetzte Aether. Ester.

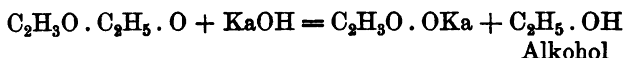
Die Ester können betrachtet werden als Alkohole, in welchen der Hydroxylwasserstoff durch ein Säureradical vertreten ist; es ist hierbei einerlei, ob letzteres einer organischen oder einer anorganischen Säure angehört. Ebenso können die Ester als Säuren betrachtet werden, in welchen der Carboxylwasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist. Sind die Säuren mehrbasisch, so können, in analoger Weise, wie saure und neutrale Salze gebildet werden, auch normale und saure Ester (Aethersäuren) erzeugt werden.

$(C_2H_5)_2SO_4$	$C_2H_5 . H . SO_4$
Schwefelsäure-Aethyläther.	Aethylschwefelsäure.

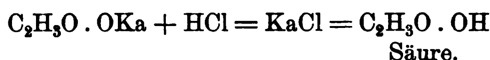
Die Bildung der Ester kann auf mannigfache Weise geschehen, und zwar durch directes Einwirkenlassen der Säure auf den Alkohol oder durch Behandeln der Silbersalze der Säure mit der Jodverbindung des Alkoholradicales, auch durch Einwirkung der Säurechloride auf Alkohcl. Aether organischer Säuren insbesondere entstehen bei Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholischen Lösungen derjenigen Säuren, deren Radical in dem betr. Ester gewünscht wird; endlich bei Einwirkung von Schwefelsäure und den betreffenden Salzen auf den Alkohol.

Die Zerlegung dieser Aether in diejenigen Stoffe, aus denen sie gebildet wurden, geschieht durch anhaltendes Kochen mit Al-

kalien, Abdestilliren des Alkohols, und Zersetzen des gebildeten Alkalisalzes mit einer Mineralsäure:



$$C_2H_3O \,.\, C_2H_5 \,.\, O + KaOH = C_2H_3O \,.\, OKa + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5 \,.\, OH}$$

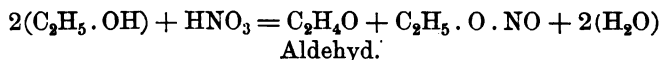


$$C_2H_3O \,.\, OKa + HCl = KaCl = \underset{\text{Säure.}}{C_2H_3O \,.\, OH}$$

Salpetrigsäure-Aethyläther $C_2H_5 \,.\, O \,.\, NO$.

Spiritus aetheris nitrosi.

Gewinnung: 48 Theile Weingeist und 12 Theile Salpetersäure werden gemischt und hiervon 40 Theile abdestillirt. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia geschüttelt, um Säure abzustumpfen, und nach dem Absetzen aus dem Dampfbade rectificirt.



$$2(C_2H_5 \,.\, OH) + HNO_3 = \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + C_2H_5 \,.\, O \,.\, NO + 2(H_2O)$$

Eigenschaften: Dieses Präparat bildet eine wasserklare, säurefreie, obstartig riechende Flüssigkeit, welche ausser dem Salpetrigsäure-Aethyläther, Aldehyd und Weingeist, später durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft aber auch Essigsäure, Essigäther und Ameisensäure enthält und welche beim Vermischen mit halbem Vol. frischer Eisenchlorürlösung (1 + 4) in kurzer Zeit eine schwarzbraune Zone (NHO_2) entstehen lässt. Das spec. Gew. soll 0,84 bis 0,85 sein.

Prüfung auf Säure: 10 g dürfen nach Zusatz von 3 Tropfen Normalalkalilösung keine saure Reaction zeigen.

Aufbewahrung: In kleinen, vollgefüllten, gut verschlossenen Flaschen, über krystallisirtem Kaliumtartrat, an einem kalten Orte.

Salpetrigsäure-Amyläther $C_5H_{11} \,.\, O \,.\, NO$.

Amylium nitrosum.

Gewinnung: Man sättige bei einer Temperatur von ca. 80° reinen Amylalkohol (Siedepunkt 130°) mit Salpetrigsäureanhydrid, entsäure sofort mit Magnesia, entwässere mit Chlorcalcium, und destillire über reinem Chlorcalcium das bei 90—96° Uebergehende ab, rectificire über Magnesia und sammle nur das bei ca. 95° Flüchtige.

Eigenschaften: Wasserklare, neutrale, fruchtartig riechende, brennbare, sehr leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche unlöslich ist in Wasser, bei 95° siedet; spec. Gew. 0,902 bei 15°.

Aufbewahrung: In kleinen, sehr gut verschlossenen Flaschen, an einem kühlen Orte, vor Luft geschützt.

Salpetrigsäure-Glycerinäther $C_3H_5 . (O . NO_2)_3$.

Nitroglycerin. Glonoïn.

Gewinnung: Entwässertes Glycerin wird in eine Mischung von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure eingetragen, soviel sich davon löst. Die Lösung wird in kaltes Wasser eingetragen, unter welchem sich das Nitroglycerin als schwach gelbliches Oel abscheidet.

Eigenschaften: Giftige, süsslich schmeckende, höchst explosible Flüssigkeit, welche bei -20^0 erstarrt; spec. Gew. 1,6; bildet mit Kieselgur vermischt das Dynamit.

Ameisensäure-Aethyläther $CHO . O . C_2H_5$.

Rumäther.

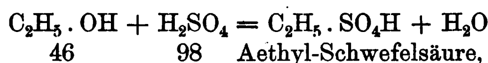
Gewinnung: Der reine Ameisenäther wird durch Destillation eines Gemisches von ameisensaurem Natrium, Weingeist und Schwefelsäure erhalten. Alkoholhaltiger Ameisenäther (Rumessenz) wird durch Destillation einer Mischung von Kartoffelstärke, Wasser, Braunstein, Weingeist und Schwefelsäure erhalten.

Eigenschaften: Farblose, angenehm riechende, brennbare, in Wasser schwer (1:10) lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,195 bei 15^0; Siedepunkt 55^0.

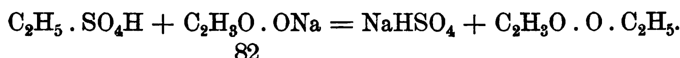
Essigsäure-Aethyläther $C_2H_3O . O . C_2H_5$.

Aether aceticus.

Gewinnung: Man unterwirft ein Gemisch von Weingeist, Schwefelsäure und Natriumacetat der Destillation aus dem Wasserbade:



$$\underset{46}{C_2H_5 . OH} + \underset{98}{H_2SO_4} = \underset{\text{Aethyl-Schwefelsäure,}}{C_2H_5 . SO_4H} + H_2O$$



$$C_2H_5 . SO_4H + \underset{82}{C_2H_3O . ONa} = NaHSO_4 + C_2H_3O . O . C_2H_5.$$

Man hat hierbei zu beachten, dass die gewöhnliche englische Schwefelsäure stets etwas Wasser enthält, und bei der Ausführung durch Mehrnahme $\left(\frac{H_2O}{2} = 9 \text{ Theile}\right)$ dieser Sache Rechnung zu tragen. Ferner entspricht die Zahl 46 dem absoluten Alkohol, und ist bei Anwendung eines 90 % off. Weingeist durch entsprechende

Vermehrung des Gewichtes auch diese Sache zu reguliren. Das Natriumacetat ist in völlig entwässertem Zustande zu verwenden. Das Destillat ist nach einander mit verdünnter Sodalösung und mit Natriumacetat zu schütteln und über Chlorcalcium oder nach wiederholtem Durchschütteln mit trockener Soda zu rectificiren.

Eigenschaften: Wasserklare, angenehm riechende, neutrale, brennbare Flüssigkeit, welche beim Verdampfen völlig flüchtig sein muss. Spec. Gew. 0,900—0,904; Siedepunkt 74°. Von reinem Essigsäureäthyläther (Siedepunkt 74,3°) lösen 15 Th. Wasser einen Theil; von alkoholhaltigem Aether (4 %) lösen 100 Theile Wasser 9 Theile.

Prüfung auf Säuren: Lackmuspapier darf nicht geröthet werden;
„ auf Weingeist: mit gleichem Volumen Wasser durchgeschüttelt, darf letzteres nicht mehr, als um 0,1 vergrössert werden.

Aufbewahrung: In sehr gut verschlossenen, nicht zu vollen Gefässen an einem kühlen Orte.

Hierher gehören auch die verschiedenen Wein- und Fruchtäther, welche zur Bonbonfabrikation, zu Rum- und Arrakessenz etc. benutzt werden.

Essigsäure-Amyläther oder Birnenöl.

Buttersäure-Aethyläther oder Ananasöl.

Valeriansäure-Amyläther oder Apfelöl.

Oenanthsäure-Aethyläther oder Weinbouquet etc. etc. Anschliesst sich der

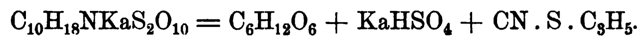
Sulfo-Cyansäure-Allyläther $CN.S.C_3H_5$.

Oleum Sinapis aethereum.

Vorkommen: Im Meerrettig. Im Samen des schwarzen Senf ist Senföl nicht fertig gebildet, sondern entsteht erst, analog dem Bittermandelöl, durch Einwirkung eines Fermentes.

Gewinnung: Die Samen des schwarzen Senfes werden zerstossen, durch Pressen vom fetten Oel befreit, und mit 3—4 Theilen lauem Wasser übergossen, eine Nacht hindurch bei Seite gestellt, sodann abdestillirt. (Man erhält $^1/_2$—$^3/_4$ % Oel.) Die im schwarzen Senf enthaltene Myronsäure wird durch Einwirkung des Myrosin — ein Ferment, welches auch im weissen Senf vorhanden ist — zersetzt:

$$C_{10}H_{18}NKaS_2O_{10} = C_6H_{12}O_6 + KaHSO_4 + CN.S.C_3H_5.$$

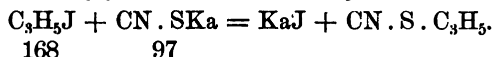


Myronsaures Kalium Zucker
Sinigrin

Das Senföl ist schwerer als Wasser; man scheidet es daher durch Auflösen von Kochsalz oder Glaubersalz aus dem wässrigen Destillat ab.

(Das myronsaure Kalium ist aus den zerstossenen, ausgepressten, mit Alkohol ausgezogenen, schwarzen Senfsamen zu gewinnen durch Ausziehen mit warmem Wasser, Vermischen des concentrirten Filtrates mit Alkohol und Krystallisirenlassen des Filtrates).

Das Senföl kann auch künstlich gewonnen werden durch Destillation des Allyljodürs mit Schwefelcyankalium:



$$\underset{168}{C_3H_5J} + \underset{97}{CN . SKa} = KaJ + CN . S . C_3H_5.$$

Eigenschaften: Gelbliche Flüssigkeit, welche eigenthümlich scharf riecht, zu Thränen reizt, schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich ist, mit Schwefelkalium erhitzt, in Schwefelallyl (Knoblauchöl) übergeht.



$$2(CN . S . C_3H_5) + Ka_2S = 2(CN . KaS) + (C_3H_5)_2S.$$

Bei der Behandlung mit Ammoniak entsteht gut krystallirbarer Schwefelallylharnstoff (Thiosinamin) $CS \begin{matrix} - NHC_3H_5 \\ - NH_2 \end{matrix}$; wird demselben durch Behandeln mit Bleihydroxyd der Schwefel entzogen, so resultirt Sinamin $N \begin{matrix} - CN \\ - C_3H_5 . H \end{matrix}$, bei der Behandlung mit Wasser abgebenden Substanzen entsteht Diallylharnstoff (Sinapolin) $CO(NH . C_3H_5)_2$.

Das Senföl siedet bei 148°, ist optisch unwirksam und hat ein spec. Gew. von 1,020 bei 15°.

Prüfung auf fremde ätherische Oele: mit dem 3fachen Volum Schwefelsäure bei gehöriger Abkühlung geschüttelt, soll nach 12 Stunden eine dicke oder krystallinische Masse von schwefelsaurem Allylamin entstehen, aber nicht dunkel gefärbt werden; in Wasser getröpfelt, darf es weder oben schwimmen bleiben, noch eine milchige Trübung veranlassen Tannin, in Senföl geschüttet, darf nicht zu einer schmierigen, weichen Masse werden. (Weingeist.)

Aufbewahrung: Vorsichtig, in gut verschlossenen Gefässen

Zusammengesetzte Aether der Glycolalkohole und der zweibasischen Säuren sind nicht von pharmaceutischem Interesse, wohl aber die, den Hauptbestandtheil aller natürlichen Fette bildenden, zusammengesetzten Aether der dreisäurigen Alkohole, die sogenannten

Glyceride.

Butyrin	$(C_4H_7O . O)_3 . C_3H_5$,	Buttersäure-Glycerinäther.
Valerin	$(C_5H_9O . O)_3 . C_3H_5$,	Baldriansäure-Glycerinäther.
Laurostearin	$(C_{12}H_{23}O . O)_3 . C_3H_5$,	Laurostearinsäure-Glycerinäther.
Myristin	$(C_{14}H_{27}O . O)_3 . C_3H_5$,	Myristicinsäure-Glycerinäther.

Palmitin $(C_{16}H_{31}O . O)_3 . C_3H_5$, Palmitinsäure-Glycerinäther.
Olein $(C_{17}H_{33}O . O)_3 . C_3H_5$, Oelsäure-Glycerinäther.
Stearin $(C_{18}H_{35}O . O)_3 . C_3H_5$, Stearinsäure-Glycerinäther.
Margarin ist ein Gemenge von Palmitin und Stearin.

Die natürlich vorkommenden Fette

sind Gemische von Glyceriden. Bei den Säugethieren findet sich das Fett vorzugsweise abgelagert unter der Haut, im Zellgewebe, auf den Muskeln, und um die Eingeweide; bei den Physeterarten in besonderen Höhlungen des Kopfes. Die Pflanzenfette sind meist in den Samen abgelagert, seltener im Fleisch der Früchte (Oliven). Man gewinnt sie entweder durch Ausschmelzen oder durch Auspressen und unterscheidet feste und flüssige Fette. Der Unterschied in der Consistenz ist bedingt durch den Mehr- oder Wenigergehalt an den festen Glyceriden, Palmitin und Stearin; flüssig sind diejenigen Fette, welche Olein überwiegend enthalten. Die Fette sind nicht ohne Zersetzung flüchtig, sie zerlegen sich vielmehr beim Erhitzen auf 260—300° in verschiedene, meist unangenehm riechende Producte. Sie sind löslich in Benzin, Petroleumäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, geben beim kunstgemässen Vermischen mit Gummi- oder Eiweissstoffen und Wasser Emulsionen, und werden durch Alkalien (zu Seifen) und durch Metalloxyde (zu Pflastern) zersetzt. Salpetersäure wirkt heftig auf die Fette ein, bisweilen unter Feuererscheinung; Untersalpetersäure macht viele Oele erstarren, indem sie das in ihnen enthaltene Elain in Elaidinglycerid überführt. Die trocknenden Oele werden durch Oxydation des in ihnen enthaltenen Leinölsäureglycerids immer dicker (Firniss), bis sie schliesslich völlig fest werden (mit Kreide, Mennige etc. Kitt bilden).

Adeps suillus ist weiss, geruchlos, muss völlig neutrale Reaction zeigen; spec. Gew. 0,93, Schmelzpunkt 35—40°. Das aus Speck gelassene, amerikanische Fett ist nicht zu empfehlen, ebensowenig das röthlich erscheinende weiche, schmierige ungarische Fett. Das Schmalz ist vielfach verfälscht mit Borax, Aetznatron oder Sodalösung; andere absichtliche Verfälschungen kommen selten vor. Man prüft es durch Schmelzen in einem hohen, engen Glas-Gefässe, welches man in ein Wasserbad hängt, und beobachtet, ob sich wässrige Flüssigkeit unter dem Fett ansammelt; die Natur der Flüssigkeit ist durch entsptechende Reaction festzustellen. Ausser diesen Verfälschungen kommen aber völlig künstliche Fettgemische aus Sonnenblumenöl, Talg, Paraffinsubstanzen und Alkalilösungen als Beimischungen zum Schweinefett vor, die theils durch den Geruch, theils durch den Schmelzpunkt, theils durch das angegebene Verfahren entdeckt werden können.

Adeps aschiae, hominis, canis, cervi, daxi, equi, felis, leporis, ursi, vulpis etc. sind Fette, welche im Handverkauf verlangt, meistens aber unerlaubter Weise durch künstliche Mischungen substituirt werden; ihre natürliche Farbe ist gelb, weiss, grau, weiss, gelblich, weisslich, graugelb, röthlich gelb, grau, gelb-körnig.

Butyrum ist das, durch ökonomische Operation, zu Klumpen vereinigte Fett der Milch, welches ausser den drei, den Hauptbestandtheil aller Fette bildenden, Glyceriden in geringer Menge Glyceride der niederen fetten Säuren enthält, welche bei der Entmischung der Butter, dem Rancidwerden, ihr den bekannten Geruch nach Buttersäure ertheilen. Um Butter gegen Entmischung zu schützen, wird sie gesalzen; das Salz ist vor dem pharmaceutischen Gebrauch durch Auswaschen wieder zu entfernen. Rancide Butter ist durch Kneten mit verdünnter Natronlauge und Auswaschen momentan zu verbessern. Der Schmelzpunkt der Butter ist 37°. — Der Buttergehalt der Milch ist zu ermitteln durch Eintrocknen derselben mit Gyps, Zerreiben des Rückstandes, um die Caseïnrinde der Fettzellen zu zerstören, Ausziehen mit Petroleumäther, Eindampfen und Wägen. Gute Milch hat 45 % Fett. — Die Butter ist meist gelblich, wird aber häufig durch Orlean gelb gefärbt. — Als Butterpulver wird in manchen Gegenden Natrum carbonicum siccum verkauft, welches ein schnelleres Abscheiden resp. Zusammenballen der Butter bewirken soll.

Medulla bovis ist fast weiss, fest, geruchlos, ist unter Weingeist aufzubewahren. Schmelzpunkt 45°; löslich in 42 Theilen Aether.

Sebum. Man hält Rinder- oder Hammeltalg vorräthig und verwerthet beide möglichst schnell und frisch. Dem Hammeltalg ist der ihm eigenthümliche Geruch vollständig zu benehmen, wenn es in Milch ausgelassen wird. Talg muss blendend weiss, spröde sein, bei 37—40° schmelzen, darf mit Weingeist erwärmt, Lackmus nicht verändern und muss langsam, aber vollständig löslich in 2 Th. Petroleum depuratum sein.

Oleum Jecoris Aselli. Der Leberthran wird entweder durch freiwilliges Auslaufenlassen der durch Wasserdampf erhitzten, zerkleinerten Leber von Dorschen, Stock- oder Schellfischen und Rochen, oder durch Auspressen derselben gewonnen; durch Ausschmelzen resp. Auskochen aller möglichen Fischlebern wird der gewöhnliche Fischthran gewonnen. Guter Leberthran muss blank, d. h. völlig klar sein und keinen Absatz geben; er ist meist dunkelgelb bis madeirafarben; sein Geruch muss, wie sein Geschmack, lieblich fischartig, dabei schwach piquant, wie die Sauce der Sardines à l'huile sein. Für Leberthran wird Zunge und Nase immer das empfindlichste Reagens sein. Das spec. Gew. ist 0,923 bei 17°. Der Leberthran trocknet an der Luft langsam ein. Er besteht über-

wiegend aus Olein 70 %; sein Gehalt an Jod (0,03 %) und Brom (0,004 %) ist unbedeutend. Die Prüfung geschieht mit Schwefelsäure (auf Gallenbestandtheile) — 1 Tropfen in 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff gelöst, wird durch Schütteln mit 1 Tropfen SH_2O_4 (spec. Gew. 1,84) einen Augenblick lang schön violettroth gefärbt; ferner mit Salpetersäure und Kupferfeilspähnen (Untersalpetersäure: auf nicht trocknende Oele) — diese muss mit Leberthran beim längeren Stehen eine homogene, klare, violette Flüssigkeit liefern, darf aber nicht in ihr schwimmende Elaidinkörper hervorrufen.

Weisser Leberthran wird durch Einwirkung der Sonne auf das in flachen Kästen, welche mit Glasscheiben bedeckt sind, dünn ausgebreitete Oel gewonnen; über seine Wirksamkeit sind die Ansichten getheilt; rancide ist er immer.

Oleum ovorum. Die bei der Pastabereitung verbleibenden Eidotter werden im Dampfbade eingetrocknet, zerrieben und weiter erhitzt; nach einer gewissen Zeit schmilzt die krümlige Masse wieder und wird dann zwischen erwärmten Platten ausgepresst. Bei 10° leicht fest werdendes, dickes Oel, welches fast die Farbe der Eidotter selbst hat und phosphorhaltig ist. Es enthält Cholesterin, Lecithin (Protagon) und Glyceride.

Cetaceum. Spec. Gew. 0,945, Schmelzpunkt 50—54°, Siedepunkt 360°, unzersetzt destillirbar, löslich in 40 Theilen siedendem Weingeist, leicht löslich in Aether, macht keine Fettflecke, ist brennbar und wird beim langen Liegen an der Luft gelb. Der Wallrath besteht grösstentheils aus Palmitinsäure-Cetyläther und enthält ausserdem Myristicin, Laurostearin und die Aether einiger Homologe des Cetylalkohols (Stethal, Methal, Lethal).

Cera. Das Wachs, ein Secret der Bienen, besteht aus Cerotinsäure, welche in siedendem Alkohol löslich ist, und Palmitinsäure-Melissyläther (Myricin), welcher in demselben nicht löslich ist. Reines gelbes Wachs hat ein spec. Gew. von 0,955—0,967, schmilzt bei 64° und ist in 20 Theilen Aether von 15° und in 300 Th. siedendem Weingeist bis auf einen ganz kleinen Rückstand löslich; ausserdem in Terpenthinöl, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Weisses Wachs hat ein spec. Gew. von 0,965—0,975. Reines Wachs muss in Flüssigkeiten, welche die bezeichneten spec. Gewichte besitzen, schwimmen (Schwimmprobe). Das Wachs unterliegt vielen Verfälschungen; besonders sind neuerdings gewisse paraffinartige Körper (Ceresin u. a.) hierzu benützt worden. Abgesehen davon, dass die Bruchfläche derartigen Wachses glänzend ist, werden diese Körper erkannt beim Verseifen des Wachses mit Alkalilauge und Ausziehen der Seife mit Petroleumäther; die Kohlenwasserstoffe, welche nicht verseifbar sind, bleiben beim Verdampfen der ätherischen Lösung zurück. — Stearin wird durch Erhitzen des Wachses

mit Sodalösung entdeckt, — das Gewicht des Wachses darf hierdurch nicht verringert werden, weil Stearin, nicht aber Wachs auf diese Weise verseift wird. Die Verfälschung mit Pflanzenwachs resultirt aus dem differirenden spec. Gew. und Schmelzpunkt. 1 Th. Wachs, unter Zusatz von 1 Th. geglühtem Na_2CO_3 eine Stunde lang mit 300 Th. Weingeist (spec. Gew. 0,959) gekocht, muss ein Filtrat geben, welches nach dem Erkalten durch HCl nicht gefällt wird. Talg wird am Akroleingeruch erkannt beim Verbrennen eines, mit dem verfälschten Wachs umwickelten Dochtes. Harz bleibt beim Verdampfen eines verdünnten Weingeistes zurück, mit dem das Wachs durchgeschüttelt wurde. Wasser und mechanische Beimengungen bleiben beim Lösen in Chloroform und Terpenthinöl zurück. — Das weisse Wachs, welches härter und schwerer ist, als das gelbe, wird durch Bleichen des letzteren erhalten und hat einen etwas höheren Schmelzpunkt, als dieses. Da der Bleichprocess oxydirend auf das Wachs einwirkt, und nicht blos dessen Farbstoff zerstört, ist das weisse Wachs, analog dem weissen Baumöl, als ein rancider Körper zu betrachten.

Chinesisches Wachs und amerikanisches Wachs sind ebenfalls Bienenproducte, besitzen aber einen sehr hohen Schmelzpunkt (80°). — Carnauba-Wachs bedeckt die Blätter der brasilianischen Palme Copernicia cerifera Martius; Schmelzpunkt 84°.

Japanisches Wachs, wird durch Auskochen der Früchte von Rhus succedanea erhalten, enthält Glyceride, ist löslich in reinem Alkohol und hat einen verhältnissmässig niedrigen Schmelzpunkt (52°), ist mit Aetzkalium leicht zu verseifen; spec. Gew. 0,97.

Talgbaumfett, aus dem Samen der Stillingia sebifera (China); Schmelzpunkt 40°. — Vegetabilischer Talg, aus den Früchten der Brindonica indica (Ostindien).

Oleum Amygdalarum ist durch kaltes Auspressen der zerstossenen Mandeln zu gewinnen. Süsse Mandeln enthalten 50 % Oel, bittere Mandeln liefern gegen 40 %. Spec. Gew. ist 0,92; Erstarrungspunkt —21°. Es ist leicht in Aether und Chloroform, schwer in Alkohol löslich. Verfälschung erkennt man bei der Behandlung mit Untersalpetersäure; 15 g Oel mit einer Mischung aus 2 Th. Wasser und 3 Th. rauchender HNO_3 kräftig geschüttelt, müssen ein weissliches Gemenge geben, welches sich nach einigen Stunden in eine feste Masse (Elacdin) und in eine kaum gefärbte Flüssigkeit scheidet (Pfirsich- und Aprikosenkernöl bewirken Rothfärbung).

Oleum Cacao wird erhalten durch warmes Auspressen der gestossenen und geschmolzenen Cacaobohnen; fast weiss, von schönem Geruch, bei 35° schmelzend; schwimmt in Weingeist vom spec. Gew. 0,932. Eine Lösung in 2 Th. Aether muss während eines Tages bei 12—15° ungetrübt bleiben (Talg).

Oleum Cocois wird durch Auspressen der zerstossenen Cocosnusskerne erhalten; weisses, weiches, körniges, bei 25—30° schmelzendes, etwas streng riechendes Fett. — Palmöl, aus den Früchten der Elaeis Guineensis Jaq., schmilzt bei 27° (frisch; im ranciden Zustande bei 35—37°).

Oleum Crotonis aus dem Samen von Croton Tiglium (50 bis 60 %) durch Auspressen oder Ausziehen mit Petroleumäther zu gewinnen; wird durch Untersalpetersäure nicht verdickt; enthält Crotonöl und Tiglinsäure, vermuthlich in Form von Glyceriden.

Oleum Lauri, frischen Lorbeeren ausgepresst, ist ein salbenartiges, körniges, dunkelgrünes Fett, welches aromatisch riecht, in 1,5 Theilen Aether löslich ist, und durch Ammoniak in der Farbe nicht verändert wird; Hauptbestandtheil Laurostearin.

Oleum Myristicae erhält man durch Auspressen des Muskatnusskerns. Hauptbestandtheil: Myristin; ausserdem fettes und ätherisches Oel. Es ist dunkel-orangefarben, bisweilen bräunlich, innen marmorirt, aromatisch riechend, in 4 Theilen siedendem Aether, in 2 Th. Petrol. depur. löslich. Schmelzpunkt 45—48°; darf durch Ammon nicht verändert werden (künstliche Farbstoffe).

Oleum Olivarum. Provinceröl wird durch kaltes Auspressen der Fruchtfleisches der Oliven gewonnen; Baumöl wird unter Anwendung von Wärme erhalten und ist oft mit Terpenthin-, Lavendel- und Rosmarinöl versetzt, um einen Theil des Eingangszolles zu sparen. Aetherische Oele können durch Ausschütteln mit Weingeist in dessen Destillationsproduct leicht erkannt werden. Reines Olivenöl ist schwach gelb, riecht und schmeckt lieblich fett. Das Oel enthält 66 % flüssige, 34 % feste Glyceride und erstarrt bei ca. 2°; es ist in Weingeist wenig, leicht aber in Aether löslich. Spec. Gew. 0,915—0,918. Verfälschungen des Provinceröls werden erkannt bei der Behandlung mit Untersalpetersäure (Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure oder Salpetersäure und Kupferdraht, oder kalt bereitete salpetersaure Quecksilberlösung 6 Th. Hg und 7,5 Th. HNO_3, spec. Gew. 1,360) — es muss ein fester, krümeliger, weisser Elaidinbrei entstehen, ohne gefärbte oder ungefärbte (Mohnöl) ölige Zonen und Umhüllungen. Oleum Olivarum album wird durch Bleichen des grünen Baumöls an der Sonne gewonnen.

Oleum Helianthos; aus dem Samen von Helianthus annuus.

Oleum Sesami, aus dem Samen von Sesamum Indicum.

Beide Oele finden vielfache Anwendung sowohl zu Speiseöl, als auch zu Haaröl, zu Linimenten etc. Sie sind hell, schmecken frisch, milde, angenehm, werden aber leicht rancide, trocknen aus und sind im Allgemeinen nicht zu empfehlen. Das Sonnenblumenöl hat ausserdem einen eigenthümlichen Geruch. Das Sesamöl dient

namentlich häufig zur Verfälschung anderer käuflicher Oele; es ist jedoch an seinem Verhalten zur Untersalpetersäure leicht zu erkennen. Man entwickelt bei der Prüfung fetter Oele die Untersalpetersäure aus Salpetersäure und Kupferspähnen, oder aus einer Mischung von gleichen Volumen Salpelersäure (1,33) und Schwefelsäure (1,845), von welcher Mischung 1 Theil 5 Theilen des Oeles zugesetzt wird. Das Sesamöl wird hierdurch braun, dann grün gefärbt und geht endlich in Roth über. Es ist hieran in denjenigen Oelen, welche durch Untersalpetersäure nicht gefärbt werden (Olivenöl, Mohnöl, Mandelöl, Wallnussöl) leicht zu erkennen.

Oleum Rapae aus den Samen der Brassicaarten, wird in Raffinerien durch Erhitzen mit Schwefelsäure, welche den Schleim verkohlt, gereinigt und durch heisse Wasserdämpfe entsäuert; es erstarrt bei 0°, enthält Olein und Glyceride der Brassicasäure, spec. Gew. 0,913. Fremde Oele werden erkannt beim Vermischen von 20 Tropfen Oel, 5 cc Schwefelkohlenstoff und 1 Tropfen Schwefelsäure, wobei eine blassgrünliche, später bräunlich werdende, nicht aber eine blaue oder violettrothe Färbung eintritt. Rüböl, wie das Oel aller Cruciferen überhaupt, enthält Schwefel; kocht man dasselbe mit alkoholischer Natronlauge, so wird durch das dabei entstehende H_2S ein silberner Löffel beim Umrühren geschwärzt (Erkennung in anderen Oelen).

Oleum Cannabis, aus den Samen der Cannabis sativa, frisch grünlich, dann dunkler werdend, angenehm milde schmeckend.

Oleum Juglandis, aus den Samen der Juglans regia.

Oleum Papaveris, aus den Samen des Papaver Somniferum (50 %), ein ebenfalls mild schmeckendes, hellgelbes Oel, welches bei —20° erstarrt und in Aether leicht löslich ist.

Oleum Lini, aus den Samen des Linum usitatissimum (30 %), frisch gelb, später dunkel werdend, welches eigenthümlich riecht, in Aether leicht löslich ist und das Glycerid der Leinölsäure enthält. Die vier letztgenannten Oele sind trocknende Oele, welche durch allmälige Oxydation erst zum Firniss, sodann zur festen Masse werden.

Oleum Ricini, aus den Samen des Ricinus communis (indisches und italienisches). Blassgelblich, dickflüssig, wenig kratzend, nicht sauer, mischbar mit Alkohol und mit Eisessig; Untersalpetersäure führt es über in Ricinelaidin. Bei der Destillation im luftverdünnten Raume geht Oenanenthol (Heptylaldehyd) $C_7H_{14}O$ über, welches durch Oxydation in Oenanthylsäure zu verwandeln ist. Durch Verseifung wird ricinolsaures Natrium erhalten. Specifisches Gew. 0,95—0,97. — 3 g mit 3 g Schwefelkohlenstoff und 2 g H_2SO_4 geschüttelt, dürfen nicht schwarzbraun gefärbt werden.

Arachisöl, aus den Samen von Arachis hypogaea (30 %).

Behenöl, aus den Nüssen von Moringianux Behen. (25 %).

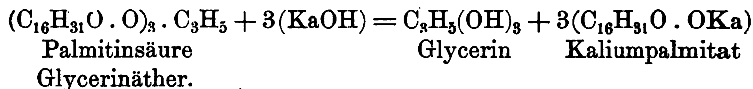
Baumwollsamenöl (18 %) aus den Samen von Gossypium herbaceum.

Weinkernöl aus den Kernen von Vitis vinifera.

Kürbiskernöl, u. a. m.

Seifen

haben die Constitution der Salze, ebenso wie die Pflaster; es sind Verbindungen der fetten Säuren mit Basen. Seifen, welche Natron zur Basis haben, sind harte Seifen; Kaliseifen sind Schmierseifen. Ausserdem ist aber die Constitution der Seifen noch abhängig von dem Vorwalten der flüssigen oder der festen Fettsäuren. Der Wassergehalt ist nicht von besonderem Einfluss auf die Consistenz, da sogar harte Seifen bis über 100 % Wasser enthalten können (Cocosseifen). Die Verseifung (sowie auch die Pflasterbildung) geht vor sich nach folgender allgemeinen Gleichung und findet für jedes einzelne, die Fette bildende, Glycerid statt unter Abscheidung von Glycerin:



$$(C_{16}H_{31}O \,.\, O)_3 \,.\, C_3H_5 + 3(KaOH) = C_3H_5(OH)_3 + 3(C_{16}H_{31}O \,.\, OKa)$$

Palmitinsäure Glycerinäther. — Glycerin — Kaliumpalmitat

Die Seifen sind löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in concentrirten Salzlösungen, daher es falsch ist, starke Laugen und im Ueberschuss beim Seifenkochen anzuwenden. Kochsalz scheidet Seifen aus heisser, wässriger Lösung aus, erst krümlig, in Flocken, die sich später beim Erkalten zu festen Massen vereinigen. Grosse Wassermengen scheiden aus klaren Seifenlösungen saure fettsaure Salze aus; Lösungen der Salze der Erdalkalimetalle (hartes Wasser) werden durch Seife gefällt, und geht Seife nicht früher in Lösung, bis alle vorhandenen Erden völlig ausgefällt sind.

Sapo medicatus.

Gewinnung: 60 Theile Natronlauge werden im Dampfbade mit einer Mischung von 50 Th. Schweinefett und ebensoviel Provinceröl bis zur völligen Verseifung digerirt, die feste Masse wird in 300 Theilen Wasser gelöst, der Lösung eine Chlornatriumlösung (25 + 75) zugesetzt und mit dieser bis zur völligen Abscheidung der Seife gekocht. Die von der erkalteten Unterlauge abgehobene Seife wird abgewaschen und nochmals in ca. 60 Theilen Wasser gelöst; der so bereitete Brei wird in Kästen ausgegossen, zer-

schnitten, getrocknet und gepulvert. Das Pulver wird in sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Eigenschaften: Weisses Pulver, welches nicht rancide riechen darf und in Weingeist völlig löslich ist.

Prüfung auf unverseiftes Oel: die Seife darf, auf Papier gebracht, keine Fettflecke hervorrufen;

„ auf freies Alkali: dasselbe efflorescirt allmälig aus und geht in Carbonat über; beim Reiben mit Sublimat darf keine rothe, mit Calomel keine schwarze Reaction auf der Schnittfläche der Seife eintreten;

„ auf Metalle: eine wässrige Lösung der Seife darf durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden;

„ auf allgemeine Verunreinigungen: beim Lösen in Wasser oder in Weingeist darf kein Rückstand bleiben.

Sapo domesticus.

Unter Haus- oder Kernseife versteht man eine weisse, harte Talgseife, welche in 8 Theilen heissem Weingeist löslich ist und nach dem Erkalten eine durchscheinende, gelatinartige Masse bildet. Diese Eigenschaft, dem Natriumstearinat eigenthümlich, besitzt das Natriumoleinat nicht, daher sich zur Opodeldocbereitung nur Seifen eignen, welche ersteres vorwaltend enthalten. Oelseifen, z. B. Sapo Hispanicus, eignen sich nicht dazu. Die beim Erkalten des Seifenspiritus sich ausscheidenden Theile sind stearin- und palmitinsaure Salze; die Oleinate bleiben gelöst.

Völlig durch Kochsalz abgeschiedene Seifen heissen Kernseifen; wird die Abscheidung nicht vollständig durchgeführt, so nehmen die Seifen Lauge auf und heissen geschliffene Seifen sind dieselben sehr wasserhaltig oder mit fremden Stoffen beschwert, so heissen sie gefüllte Seifen (Eschweger Seife).

Sapo oleaceus

ist eine weisse, harte, an der Luft nicht feucht werdende Seife, welche im südlichen Frankreich aus schlechtem Olivenöl und Natronlauge gekocht wird; die rothe ist mit Eisenoxyd, die marmorirte mit Schwefeleisen gefärbt.

Sapo kalinus

ist eine weiche, unangenehm riechende, gelbe, grüne, braune oder schwarze Kaliseife, welche aus Hanföl, Rüböl, Thran und billigen Oelen überhaupt gekocht und mit den verschiedensten Gegenständen gefärbt ist. Zur Verzierung dient Kunstkorn, gekörnte Kreide,

welche gleichzeitig das Gewicht vermehrt. Die Pharmakopöe verlangt eine aus Leinöl und Kalilauge bereitete Schmierseife.

Alle käuflichen Seifen unterliegen dem Betruge und den mannigfachsten Verfälschungen und Verunreinigungen.

Man prüft die Seifen auf ihren Wassergehalt durch Austrocknen der mit Gyps verriebenen Seifen im Wasserbad, zuletzt unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure. Ihren Gehalt an Fettsäuren ermittelt man durch Kochen der wässrigen Lösung mit einer Mineralsäure. Man wendet einen Stehkolben an, dessen langer, dünner Hals graduirt ist, löst 10,0 Seife in wenig Wasser, setzt ca. 10,0 Salzsäure zu und füllt mit Wasser auf bis zum obersten Theilstrich des Halses. Die Fettsäuren scheiden sich im Halse ab und können hier in Zehntelprocenten abgelesen werden. Wendet man ein weites Gefäss an, so hebt man die Fettmasse ab, wäscht, trocknet und wägt sie; der Schmelzpunkt ergiebt unter Umständen die Natur des angegebenen Fettkörpers. Die Basis der Seife lässt sich durch Einäschern der letzteren leicht ermitteln resp. titrimetrisch feststellen. Freies Akali ermittelt man durch Lösen der Seife in Wasser, völliges Abscheiden derselben mit Kochsalzlösung und Titriren der wässrigen Flüssigkeit, nach Abhebung der Seife, mit Normalsäure. Wasserglas wird beim Zersetzen einer wässrigen Seifenlösung mit Mineralsäuren erkannt an der gallertartigen Abscheidung der Kieselsäure. Harz wird in den abgeschiedenen, getockneten Fettsäuren aufgesucht; dieselben werden mit Eisessig behandelt, welcher Harzsäuren löst, Fettsäuren aber nicht (Gewichtsdifferenz). Allgemeine Verunreinigungen, Stärke, Kreide, Schwerspath, Thon, Sand etc., bleiben beim Auflösen in Weingeist zurück.

Linimentum saponato-camphoratum.

Opodeldoc wird bereitet durch Auflösen von Talg- und Oelseife und Kampfer in Weingeist, unter Zufügung von, in Salmiakgeist gelösten, ätherischen Oelen. Zur Opodeldocbereitung sind nur Seifen geeignet, welche vorwaltend Stearinat enthalten (Butterseife, Talgseife, Stearinseife). Das Krystallabscheiden des Opodeldocs ist zu verhindern durch Anwendung möglichst wasserfreier Substanzen (95—96 % Weingeist, weingeistiger Ammoniakliquor); bei Gegenwart von Kalk in der Seife durch Zusatz einer geringen Menge Sodalösung vor dem Filtriren.

Spiritus saponatus.

60 Th. Olivenöl, 70 Th. Kalilauge und 75 Th. Weingeist werden im Dampfbade verseift, alsdann mit 225 Th. Weingeist und 200 Th.

Wasser vermischt. Die Lösung soll beim Schütteln mit $HgCl_2$ rein weiss getrübt werden (freies Alkali).

Linimente,

im Allgemeinen sind dickflüssige Mischungen von Oelen mit Lösungen der Aetzalkalien oder der alkalischen Erden (z. B. Leinöl und Kalkwasser). Aus den, mit Aetzammoniak bereiteten, Mischungen werden mit der Zeit chemische Verbindungen, welche aber nicht Seifen, sondern Amide der fetten Säuren sind.

Salben

sind weiche, Butterconsistenz besitzende Gemische von Fett, Oel, Harz, mit verschiedenen beigemengten Stoffen, nach denen sie gewöhnlich benannt sind. Sie dürfen nur im Wasserbade geschmolzen werden, weil bei höherer Temperatur leicht Zersetzungen eintreten. Rancide Fette sind unter allen Umständen unzulässig. Für Salben, welche leicht zersetzbare Metallpräparate zur Basis haben, schreibt die neue Pharmacopöe Ungt. Paraffini vor.

Pflaster

im engeren Sinne sind die Salze der Fettsäuren, welche eine metallische Basis haben und in Wasser unlöslich sind; im weiteren Sinne werden alle knetbaren Gemische von Harz, Wachs, Fetten event. mit Beimischungen pulverförmiger Substanzen versehen, mit diesem Namen belegt.

Emplastrum adhaesivum soll durch Digestion von Bleiglätte mit Oelsäure unter fortwährendem Umrühren, im Dampfbade bereitet werden; nach vollendeter Pflasterbildung wird Kolophon und Talg, vorher mit einander geschmolzen, zugesetzt.

Emplastrum fuscum, durch Kochen von Mennige mit Olivenöl zu bereiten; nach vollendeter Pflasterbildung wird Wachs zugeschmolzen. Dieses Pflaster, mit etwas Zusatz von Kampfer und Pech, früher unter dem richtigeren Namen Empl. Minii adustum bekannt, ist in der That kein reines Fettsäuresalz, sondern ist mehr oder weniger durch hohe Hitzegrade entmischt.

Emplastrum Cerussae wird bereitet durch Kochen von Bleiglätte mit Olivenöl, unter Einträufeln von Wasser zur völligen Lösung der ersteren, und durch Vollendung der Pflasterbildung unter Zusatz von Bleiweiss.

Emplastrum Lithargyri simplex soll bereitet werden durch Kochen von Olivenöl, Schweinefett und Bleiglätte, unter fort-

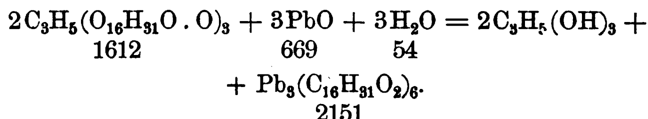
währendem Umrühren und jeweiligem Eintröpfeln von warmem Wasser. Olivenöl besteht aus:

2 Th. Olein	(884 . 2 =)	1768
1 „ Palmitin		806
	3 :	2574 = 858.

Schmalz besteht durchschnittlich aus gleichen Theilen

Palmitin	806
Olein	884
Stearin	890
3 :	2580 = 860.

Die Molekulargewichte beider Substanzen erscheinen somit gleichwerthig.



$$\underset{1612}{2C_3H_5(O_{16}H_{31}O . O)_3} + \underset{669}{3PbO} + \underset{54}{3H_2O} = 2C_3H_5(OH)_3 +$$
$$+ \underset{2151}{Pb_3(C_{16}H_{31}O_2)_6}.$$

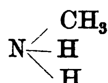
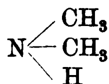
Das bei der Pflasterbildung entstandene Glycerin darf nicht ausgewaschen werden durch vieles Malaxiren etc., sondern dient einestheils Heilzwecken mit, anderntheils dazu, das Pflaster frisch und geschmeidig zu erhalten. Ein Theil des Pflasters, das reine Bleioleinat, ist in Aether löslich. Wird eine solche Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so kann aus der, vom Schwefelblei abfiltrirten, ätherischen Flüssigkeit durch Verdampfen reine Oelsäure gewonnen werden.

Harzpflaster werden am besten durch Vermischen der einzeln geschmolzenen gleichartigen Bestandtheile, nachdem dieselben ungefähr gleiche Temperaturgrade angenommen haben, bereitet. Schwer schmelzbare Harze werden der Mischung als feinstes Pulver zugesetzt. Anwendung freien Feuers ist möglichst zu vermeiden.

Kräuterpflaster werden dadurch bereitet, dass man halberkalteten Gemischen von Wachs, Harz, Oel etc. durchaus trockene und staubpulverfeine Ingredienzien zusetzt, und nach dem Erkalten trocken, oder mit einer Spur Lein- oder Mohnöl ausrollt. Um sie gegen Verderben zu schützen, erhitzt man sie leicht über einer Spiritusflamme, so dass die Oberfläche geschmolzen wird und eine lackartige Kruste bildet. (Emplastrum Cantharidum ord. werden gröblich gepulverte spanische Fliegen beigemischt.) Diese Pflaster halten sich, in Wachspapier gewickelt, in Blechbüchsen sehr gut, wenn man an dem Aufbewahrungsorte stets einige Stückchen Aetzkalk liegen lässt.

Amine und Amide der Fettkörper.

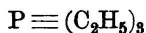
Amine (Amidbasen) sind zu betrachten als Ammoniak, in welchem Wasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt sind. Man unterscheidet, je nachdem ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff substituirt sind, primäre, secundäre und tertiäre Amine und bezeichnet dieselben auch als Amide, Imide und Nitrile (Amid-, Imid-, Nitrilbasen). Ausser diesen Körpern werden noch Ammoniumbasen angenommen, Verbindungen, welche betrachtet werden können als Ammoniumhydroxyd, in welchem Wasserstoff substituirt ist.

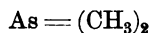
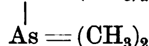





Methylamin. Dimethylamin. Trimethylamin. Tetraäthylammoniumhydroxyd.

Je nachdem ein, zwei oder drei Moleküle Ammoniak als Stamm angenommen werden, bezeichnet man diese Verbindungen als Monamine, Diamine und Triamine. — Der Charakter dieser Verbindungen wird nicht wesentlich geändert, wenn an die Stelle von Stickstoff ein ähnliches Element tritt, und es existiren denn auch thatsächlich derartige Verbindungen, welche als Phosphine, Arsine Stibine resp. Phosphoniumbasen bezeichnet werden:



Triäthylphosphin. Tetraäthylphosphoniumhydrat. Arsendimethyl (Kakodyl).

Von allen diesen Körpern der bekannteste ist das

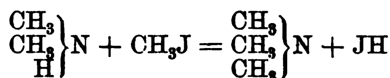


Trimethylamin $N(CH_3)_3$.

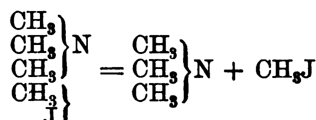
Propylamin.

Dasselbe ist sehr verbreitet in der Natur. Es findet sich frei in der Häringslake, im Kraute von Chenopodium Vulvaria, Crataegus oxyacantha, Beta ratacea, Stapelia, Apteranthus, im Steinkohlentheer und im Theeröl, gebunden in Chamillen- und Arnicablüthen, im Hopfen, der Rübenmelasse u. v. a. Es bildet sich ferner beim Erhitzen des Mutterkorn und einiger Opiumalkaloide mit Kalilauge,

sodann, wie alle Nitrilbasen, bei der Einwirkung des Alkoholjodürs auf die Jmidbase:



oder durch Erhitzung des Tetramethylammoniumjodür:

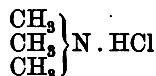


auch bei Einwirkung von Cyansäuremethyläther auf Natriumäthylat

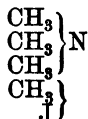


Es bildet eine über 10° siedende Flüssigkeit, welche eigenthümlich, wie Häringslake, riecht, alkalisch reagirt, brennbar, und mit Wasser, Weingeist und Aether klar mischbar ist. —

Von den Ammoniumbasen, welche hiervon deriviren, sind diejenigen, welche drei eingeführte Alkoholradicale besitzen z. B.

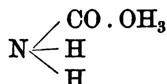


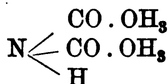
(Trimethylammoniumchlorid) nicht giftig, wogegen die, mit vier eingeführten Alkoholradicalen versehenen, z. B.

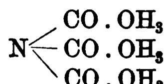


(Tetramethylammoniumjodür) stark giftig wirken. (Rabuteau.)

Denkt man sich in derselben Weise die Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Säureradicale ersetzt, so resultiren die Amide der Säuren, welche ebenfalls primäre, secundäre und tertiäre Amide, resp. als Amide, Jmide und Nitrile bezeichnet werden

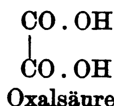

Monacetamid.


Diacetamid.

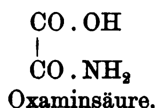

Triacetamid.

Diese Verbindungen tragen, wie die vorbezeichneten, einen durchaus basischen Charakter. Säuren, deren Hydroxylgruppen jedoch nur theilweise durch die einwerthige Atomgruppe NH_2

(Amid) ersetzt sind, behalten saure Eigenschaften an sich und werden als Aminsäuren bezeichnet.

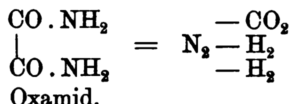


Oxalsäure



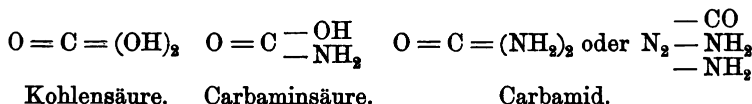
Oxaminsäure.

Dagegen entsteht ein wirkliches Amid, wenn alle Hydroxylgruppen durch NH_2 ersetzt sind:



Oxamid.

Diese Betrachtungen führen über zum Harnstoff, dem Amid der Kohlensäure:



Kohlensäure. Carbaminsäure. Carbamid.

Carbamid $CO = (NH_2)_2$.

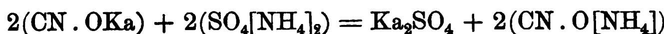
Harnstoff.

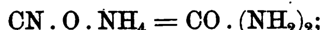
Vorkommen: Vorzugsweise im Harn der Carnivoren (bei erwachsenen, gesunden Menschen zu 2,5—3,2 %); bei gewissen Krankheiten auch in anderen thierischen Flüssigkeiten.

Gewinnung: Aus Harn: Harn, dessen schwefelsaure und phosphorsaure Salze durch Barytwasser zersetzt resp. ausgefällt sind, wird zur Syrupconsistenz eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen; das Filtrat wird eingedampft und durch Entfärben mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Auch durch Vermischen des stark concentrirten Harns mit conc. Salpetersäure wird Harnstoff(nitrat) abgeschieden. Durch Behandlung mit $BaCO_3$ wird die Salpetersäure entfernt und der Harnstoff mittels Alkohols ausgezogen. — Künstlich ist Harnstoff auf mannigfache Art zu bereiten. Wöhler stellte ihn zuerst künstlich dar durch Erwärmen einer wässrigen Lösung des cyansauren Ammonium:



besser ist es, schwefelsaures Ammon auf cyansaures Kalium wirken zu lassen:





auch beim Erhitzen des Kohlensäure-Aethyläthers mit Ammoniak in

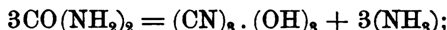
verschlossenen Röhren wird Harnstoff gebildet; ferner durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Oxamid, bei Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlenoxyd u. a. m.

Eigenschaften: Harnstoff bildet schöne, farblose, glänzende Nadeln (vierseitige Prismen) vom spec. Gew. 1,35, schmeckt salpeterähnlich, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, und wird beim Kochen mit Alkalien, beim Erhitzen mit cc. Schwefelsäure, auch durch Fermente (in gährendem Harn) unter Aufnahme von Wasserbestandtheilen zersetzt in Ammoniak und Kohlensäure:



$$CO(NH_2)_2 + 2(H_2O) = (NH_4)_2CO_3.$$

Ebenso zerfällt feuchter Harnstoff beim Erhitzen. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt er in Cyanursäure und Ammoniak. Dieselbe Zersetzung erleidet trockener Harnstoff beim vorsichtigen Erhitzen:



$$3CO(NH_2)_2 = (CN)_3 . (OH)_3 + 3(NH_3);$$

bei höherem Erhitzen zerfällt er in Biuret und Ammoniak.

Aus concentrirten Harnstofflösungen fällen Salpetersäure und Oxalsäure die betreffenden Salze von charakteristischen Formen, welche zur Erkennung des Harnstoffs dienen. Salpetersaure Quecksilberoxydlösung fällt Harnstofflösung weiss. Hierauf gründet sich die Liebig'sche Methode zur Bestimmung des Harnstoffes im Harn. Nachdem der fragliche Harn von Chlor (durch Ausfällen mit Silberlösung) und von Schwefel- und Phosphorsäure (durch Ausfällen mit Barytlösung) befreit ist, lässt man zu einer abgemessenen Menge desselben aus einer Bürette so lange titrirte Quecksilbernitratlösung fliessen, als, nach geringem Zusatz von Sodalösung, ein weisser Niederschlag entsteht; entsteht in einer herausgenommenen Probe auf Zusatz von Sodalösung ein gelber Niederschlag, so ist Quecksilber gefällt, Harnstoff aber nicht mehr vorhanden. Die Quecksilbersalzlösung ist so gestellt, dass jeder cc. = 0,01 Gramm Harnstoff entspricht. (77,2 Gramm trocknes Quecksilberoxyd in wenig Salpetersäure zu lösen, zur Syrupsdicke einzudampfen, mit Wasser zu 1 Liter zu verdünnen und durch Versuche mit einer Harnstofflösung von bekanntem Gehalt zu rectificiren.)

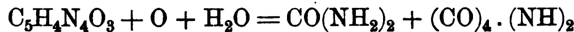
Hieran schliesst sich eine Reihe von stickstoffhaltigen Säuren, mit ihren Derivaten, von denen die wichtigste ist die

Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$.

Vorkommen: In den Excrementen der Vögel, Schlangen und wirbellosen Thiere, im Harn der Säugethiere, vorzugsweise in dem der Carnivoren.

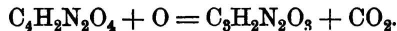
Gewinnung: Man kocht entweder Schlangenexcremente mit Natronlauge bis zu deren vollständiger Zersetzung, colirt, und fällt, noch heiss, mit Salzsäure, oder, man kocht Guano mit Boraxlösung (1 : 120) und fällt mit Salzsäure, oder, man lässt Harn durch Ausfrieren concentriren, setzt Salzsäure zu und lässt 24 Stunden hindurch stehen — die ausgeschiedene Harnsäure wird gesammelt.

Eigenschaften: Die Harnsäure ist eine zweibasische Säure, für welche verschiedene Constitutionsformeln aufgestellt sind. Sie bildet zarte weisse Schüppchen, welche sich unter dem Mikroskop zu rhombischen Prismen und Tafeln auflösen. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Alkalilösungen, und bildet mit diesen Salze, aus welchen Salzsäure jene wieder abscheidet. Wird Harnsäure mit kalter Salpetersäure übergossen, und im Dampfbade vorsichtig eingetrocknet, so hinterbleibt ein zwiebelrother Rückstand, welcher, mit Aetzammon befeuchtet, purpurn gefärbt erscheint (Murexidbildung); beim Befeuchten mit Aetzkalilösung geht die Farbe in Blau über. — Bei Einwirkung von Salpetersäure geht die Harnsäure über in Alloxan und Harnstoff:



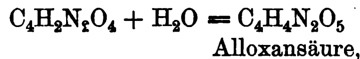
$$C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = CO(NH_2)_2 + (CO)_4 . (NH)_2$$

Aus Alloxan entsteht bei der Oxydation Parabansäure:



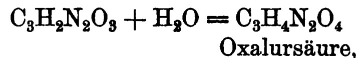
$$C_4H_2N_2O_4 + O = C_3H_2N_2O_3 + CO_2.$$

Alloxan und Parabansäure gehen unter dem Einfluss Wasser abgebender Substanzen in andere Säuren über:



$$C_4H_2N_2O_4 + H_2O = C_4H_4N_2O_5$$

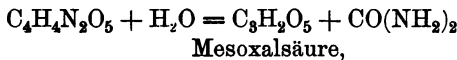
Alloxansäure,



$$C_3H_2N_2O_3 + H_2O = C_3H_4N_2O_4$$

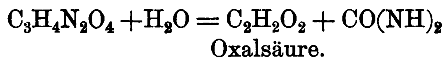
Oxalursäure,

welche beim Kochen mit Alkalien wiederum Wasser aufnehmen und in eine andere Säure und Harnstoff übergehen:



$$C_4H_4N_2O_5 + H_2O = C_3H_2O_5 + CO(NH_2)_2$$

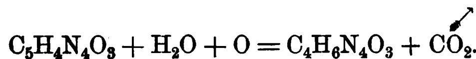
Mesoxalsäure,



$$C_3H_4N_2O_4 + H_2O = C_2H_2O_2 + CO(NH)_2$$

Oxalsäure.

Wird Harnsäure in einer alkalischen Flüssigkeit oxydirt, so entsteht Allantoin:



$$C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = C_4H_6N_4O_3 + CO_2.$$

Harnige Säure $C_5H_4N_4O_2$,

gewöhnlich **Xanthin** genannt, ist in den meisten thierischen Organen und deren Secreten enthalten.

Sarkin $C_5H_4N_4O$,

auch **Hypoxanthin** genannt, findet sich in eben denselben Theilen.

Harn.

Gesunder Harn enthält in 1000 Th. ca. 957 Th. Wasser, 14 Th. Harnstoff, 1 Th. Harnsäure, 15 Th. andere organische Substanzen und 13 Th. anorganische Salze. Spec. Gew. 1,015—1,025.

Kranker Harn ist zu untersuchen auf Eiweiss, Zucker, Galle und übermässigen Gehalt an Harnstoff; die Sedimente sind zu prüfen auf Urate, Phosphate und Oxalate des Kalkes, auf Harnsäure und Harnstein (Concretionen).

Prüfung auf Eiweiss: Kochen für sich oder unter Zusatz von HNO_3 (Flocken: Eiweiss; grüne Flocken: Galle; rothe Flocken: Blut);

„ auf Zucker: vide Harnzucker;

„ auf Galle: Pettenkofer'sche Reaktion (vide Galle);

„ der Sedimente: dieselben werden mit überstehendem Harn und Wasser 5 Minuten lang gekocht;

unlöslich bleiben:

<table>
<tr><td colspan="3">Phosphate, Oxalate; freie Harnsäure;
es wird unter Zusatz von einigen Tropfen HCl weiter gekocht und filtrirt:</td><td rowspan="3">es lösen sich:
Urate;
sie scheiden sich beim Erkalten wieder aus und sind zu untersuchen auf NH_4HO (durch Glühen mit Natronkalk), auf Ca (durch Lösen in HCl und Zusatz von $O\bar{x}$) und auf Na (Flammenreaction).</td></tr>
<tr><td colspan="2">es lösen sich:
Phosphate uud Oxalate;
man übersättigt mit NH_4HO, fügt alsdann Essigsäure (überschüssig) hinzu und filtrirt:</td><td rowspan="2">unlöslich bleibt:
Harnsäure
Murexydreaction.</td></tr>
<tr><td>gelöst wird:
Phosphat,
durch NH_4OH fällbar.</td><td>ungelöst bleibt
Oxalat.</td></tr>
</table>

) Neben Calciumphosphat kommt auch Ammon-Magnesiumphosphat vor und kann von jenem getrennt werden durch Kochen des NH_4HO niederschlages mit Na_2CO_3, Lösen der kohlensauren Erden in sehr verdünnter HCl, und Kochen mit NH_4HO, NH_4Cl und $(NH_4)_2CO_3$ (Ca bleibt ungelöst); Mg fällt dem Filtrate durch Zusatz von Na_3PO_4 aus.

Oxalate kommen selten in grösserer Menge vor; bei Oxalurie wurden binnen 24 Stunden nur 0,04 g Oxalat ausgeschieden. — Harnsäure für sich wird folgendermassen ermittelt. Man concentrirt 250 cc Harn im Wasserbade auf 50 cc, setzt 5 cc HCl, darauf 50 g Gyps zu und dampft zur Trockne ein; man digerirt mit Aether, verdampft, nimmt den Rückstand mit kochendem Wasser auf, und stellt das Filtrat kalt. — Diabetischem Harn wird Hefe zugesetzt, um vorher den Zucker zu zerstören.

Die mikroskopische Prüfung der Harnsedimente lässt folgende Körper deutlich erkennen:

Harnsäure: Wetzstein-, Hantelform vorwaltend, asternförmige Conglomerate;

Cystin: unregelmässig sechsseitige Blättchen;

Tripelphosphate: Sargdeckelform überwiegend;

Amorphe Erdphosphate oder Urate: durch Zuthun eines Tropfens Essigsäure werden die Phosphate gelöst; Urate zeigen die Formen der Harnsäure (mehr büschelförmig vereinigt); Oxalate bilden Octaëder mit abgeplatteten Spitzen (Briefcouvert);

Kohlensaurer Kalk (selten, öfter bei Pflanzenfressern): braust beim Zufügen von Säuren;

Hippursäure: rhombische Prismen;

Epitheliumzellen und -Röhren;

Blutkörperchen: Schüsselchenform;

Eiter: Zellen mit Nüsschen, gut zu sehen beim Befeuchten mit Essigsäure;

Fettkörperchen;

Spermatozoen: Froschlarvenform;

Sarcinia ventriculi: Perlschnurform.

Zu den hierher gehörigen Körpern, welche gewissermassen als Stoffwechselproducte resp. Mittelglieder bei der Harnstoffbildung im thierischen Körper zu betrachten sind, gehören ferner noch:

Inosinsäure $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$.

Kreatin $C_4H_9N_3O_2$ und Kreatinin $C_4H_7N_3O$, beide aus der Fleischflüssigkeit abzuscheiden. Ferner folgende Stoffe:

Carnin $C_7H_8N_4O_3$, im Fleischextract.

Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$, in verwesenden Proteinkörpern.

Guanin $C_5H_5N_5O$, im Guano, in Spinnenexcrementen, in der Pankreasflüssigkeit.

Allantoin $C_4H_6N_4O_3$, in der Allantoisflüssigkeit junger Thiere, im Harn u. a.

Extractum Carnis Liebig.

Das Fleischextract wird nach Liebig's Angabe bereitet durch kaltes Ausziehen von fein zerkleinertem Muskelfleisch mit Wasser, schnelles Erhitzen des filtrirten Auszuges behufs Abscheidung des Eiweisses, schnelles Abkühlen der Colatur, Abnahme des auf der Oberfläche erstarrten Fettes und Eindampfen der entfetteten Flüssigkeit in Vacuumpfannen. — Das so erhaltene Präparat stellt eine, nach gebratenem Fleisch angenehm riechende, braune, in Wasser leicht und klar lösliche, Masse von der Consistenz eines mässig dicken Extractes dar, deren Lösung nach Zuthun von Kochsalz ähnlich wie Rindfleischbrühe schmeckt. — Das Fleischextract enthält die in Wasser löslichen Bestandtheile des Fleisches, ausser Eiweiss, mithin: Carnin, Kreatin, Kreatinin, Xanthin, Hypoxanthin, Inosit (Herzmuskelzucker), Inosinsäure, Milchsäure; ferner als wesentliche Aschenbestandtheile: Natrium und Kalium, an Phosphorsäure gebunden, wenig Chlor. — Es kommen zwei Arten des Fleischextractes in den Handel, Amerikanisches und Australisches. Ersteres wird aus Rindern (Büffeln), letzteres aus Schafen gewonnen. Die, durch die Pharmacopöe vorgeschriebene, Prüfung erstreckt sich auf die Erkennung der Summe der in Weingeist löslichen Procente; dieser sollen nicht weniger, als 56 sein, variiren jedoch meistens zwischen 70—80. Ferner soll das Fleischextract beim Austrocknen bei 110° nicht mehr als 22 % Wasser verlieren und beim Einäschern mindestens 18 % Substanz zurücklassen, welche nur zum kleinsten Theil aus Chlornatrium bestehen darf. Der Stickstoffgehalt des Amerikanischen Fleischextractes ist nach übereinstimmenden Analysen von Reichardt und Vogel im Durchschnitt 9,5 %.

Es lässt sich hier passend eine Gruppe von Körpern einschalten, welche unter dem Namen der Eiweissstoffe oder Proteinkörper bekannt sind, um sodann diesen Abschnitt mit den Gallensäuren abzuschliessen.

Die Eiweissstoffe bestehen in der Hauptsache aus 50—55 % C, 7 % H, 15—17 % N, 25 % O, 1—2 % S und Spuren von Salzen (Aschenbestandtheile). Diese Körper sind im Thier- und Pflanzenorganismus sehr verbreitet und vielfach in beiden in übereinstimmender Form enthalten. Alle kommen in zwei Modificationen vor, in einer löslichen und in einer unlöslichen, erstere kann durch Erhitzen mit Säuren in die letztere übergeführt werden. Die Lösungen werden durch Tannin, Kreosot und Metallsalze gefällt. Im trockenen Zustande stellen sie eine amorphe, gummiähnliche Masse dar, verbrennen, erhitzt, unter Ausstossung unangenehm riechender Dämpfe und gehen, feucht, leicht in Fäulniss über unter Bildung von Leucin und Tyrosin, Milchsäure, Fettsäuren und Ammoniakkörper. Ver-

dünnte Alkalien und Säuren lösen die Eiweissstoffe; solche Lösungen werden, umgekehrt, durch Säuren und Alkalien wieder gefällt; concentrirte Säuren lösen die festen oder geronnenen Stoffe wieder auf. Eiweissstoffe, mit Mercuricumnitratlösung erhitzt, werden auf Zusatz von verdünnter rauchender Salpetersäure (Tropfen) intensiv geröthet (Millon).

Albumin ist aus Pflanzen durch einfaches Ausziehen derselben mit kaltem Wasser und Aufkochen des Auszuges zu erhalten; thierisches Eiweiss ist in den Vögeleiern (12 %), im Blut, in der Milch und in allen serösen Flüssigkeiten als normaler Bestandtheil, und zwar an Salze gebunden und durch diese gelöst, enthalten (Albuminat).

Reines Eiweiss erhält man durch Fällung einer Eiweisslösung mit Bleiessig, Zersetzen des Niederschlages durch Kohlensäure, Filtriren und Eindampfen im Vacuum. Eiweisslösungen coaguliren beim Erwärmen auf 61°, und werden gefällt durch Alkohol und Mineralsäuren. Modificationen des Eiweisses sind das Globulin, der eiweisshaltige Stoff im Blute, Krystallin, in der Krystalllinse des Auges, Syntonin, im Magensaft.

Pepsin.

Vorkommen: Das Pepsin findet sich im Magen der Säugethiere und bildet hier, im Verein mit freier Salzsäure, das eigentlich verdauende Princip; Fleisch quillt auf, entfasert, wird zunächst in Syntonin übergeführt; ebenso Eiweiss und eiweissartige Stoffe. Das Syntonin geht in Pepton über, eine leicht resorbirbare Modification des Eiweisses, welche die thierische Haut durchdringt und direct von den Blut- und Saftgefässen aufgesogen wird.

Gewinnung: Für die Bereitung des Pepsin bestehen viele Methoden, die alle darauf hinauslaufen, Kälber-, Rinderlaab oder Schweinemagen, beziehentlich deren innere Schleimhäute mit Wasser auszuziehen und den Auszug im Vacuum (unter 40°) einzutrocknen. — Das in Frankreich officinelle Pepsin wird durch Fällung eines derartigen Thiermagenmembranauszuges durch Bleiacetatlösung und Zersetzen des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff gewonnen, das Filtrat wird im Vacuum eingetrocknet. — In Deutschland officinelle Pepsinpräparate sind Liquor seriparus und Vinum Pepsini; für Beide hat die Pharm. Germ. gute Vorschriften angegeben. Ersterer soll bereitet werden durch dreitägiges Maceriren von 3 Theilen frischer Laabmagenschleimhaut mit 26 Theilen Weisswein, unter Zusatz von 1 Theil Kochsalz, und Filtriren; letzteres durch dreitägiges Maceriren (nicht über 20°) von 100 Theilen frischer Schleimhaut mit 50 Theilen Glycerin, 50 Theilen Wasser,

1000 Theilen gutem Weisswein und 5 Theilen reiner Salzsäure und Filtriren.

Eigenschaften: Das reine Pepsin ist eine graue bis braune amorphe Masse, welche löslich in Wasser und verdünnten Säuren ist, und beim Kochen der Lösungen nicht coagulirt; die Lösung des reinen Pepsins wird nur gefällt durch Bleiacetat- und Platinchloridlösung. Die Lösungen des rohen Pepsins werden durch Kochsalz, viele andere Metallsalze, durch starke Säuren und durch Alkohol gefällt. Das Pepsin hat, wie bereits oben angegeben, die Eigenschaft, bei Gegenwart kleiner Mengen von irgend welchen Säuren, Eiweisskörper zu lösen, und entspricht der Werth eines Pepsins oder einer Pepsinflüssigkeit ihrem Löslichkeitsvermögen.

Prüfung: 0,1 g Pepsin in 150 g Wasser und 2,5 g Salzsäure gelöst, muss 10 g gekochtes und in linsengrosse Stücke geschnittenes Eiweiss unter oft wiederholtem Schütteln innerhalb 4 bis 6 Stunden bei 40^0 zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit lösen.

Pankreatin

ist der wirksame Bestandtheil des Saftes der Bauchspeicheldrüse. Derselbe enthält nach Defresne drei verschiedene Stoffe, von welchen das Amylopsin Stärkemehl in Glycose überführt, das Steapsith Fette zersetzt und das Myopsin Albumin löst. Essigsäure hebt die Wirksamkeit der beiden erstgenannten Körper auf.

Das Pankreatin ist ein gelbes, hygroskopisches Pulver von eigenthümlichem, animalischem Geruch und Geschmack (Roquefortkäse ähnlich); enthält 70% Wasserlösliches, löst die 30fache Menge Eiweiss, führt die 8fache Menge Amylum in Glycose über und zersetzt die 10fache Menge Fett. Die Lösung coagulirt beim Erwärmen. Die Lösung des Albumin geschieht in schwach saurer Lösung (Zusatz von 1 Tropfen Milchsäure); zur Erwirkung auf Stärke und Fett ist Erwärmung auf 30^0 nöthig.

Casein ist in der Milch enthalten und kann aus dieser durch Fällung derselben mit Laab oder Essigsäure, Alaun etc., erhalten werden (Thiercasein). Das in den Pflanzen vorkommende Casein heisst Legumin. Es ist vorzugsweise in dem Samen der Leguminosen enthalten und kann aus diesen erhalten werden durch Fällung eines wässrigen, durch Absetzenlassen von der Stärke befreiten, Auszuges desselben. Casein ist nicht löslich in Wasser, löslich in verdünnten Alkalien und Säuren; die Lösungen werden durch dieselben Agentien gefällt, wie Albuminlösungen, sie unterscheiden sich aber von diesen wesentlich dadurch, dass sie beim Kochen nicht gerinnen, wohl aber bei Zusatz von Laab.

Fibrin. Das Thierfibrin kommt in zwei Modificationen vor, als Blutfibrin (Faserstoff) und Fleischfibrin (Myosin). Wird Blut mit Ruthen geschlagen, so scheidet sich bald ein fadenartiges Gerinnsel ab (der Blutkuchen). Man wäscht es mit Wasser wiederholt ab, bis es eine völlig weisse Farbe angenommen hat, macerirt es 2—3 Stunden mit ganz schwach salzsäurehaltigem Wasser, und nachdem das Wasser abgegossen ist, mit Kochsalzlösung. Das so gereinigte Fibrin wird mit Wasser gut ausgewaschen, und, entweder getrocknet, oder in einer Mischung von Glycerin und concentrirter Kochsalzlösung aufbewahrt. Das so hergestellte Präparat dient dazu, den Verdauungswerth des Pepsins festzustellen. Das Blutfibrin ist, wie das Albumin, in verdünnten Säuren und Alkalien löslich; die Lösungen coaguliren beim Kochen und werden durch Säuren gefällt; in ganz schwach salzsäurehaltigem Wasser quillt es vorläufig nur auf, löst sich aber bei längerer Einwirkung unter Anwendung erhöhter Temperatur (35—45°). — Das Fleischfibrin ist zu erhalten durch Auspressen des, bei einer Temperatur unter 0° zerhackten Muskelfleisches, bei einer Temperatur über 0°; giesst man die Muskelflüssigkeit tropfenweise in Wasser, so scheidet sich das Myosin, welches die Todtenstarre mitbewirkt, in festen Kügelchen aus. Auch dieser Körper ist in verdünnten Säuren und Alkalien, auch in Kalkwasser und schwacher Kochsalzlösung löslich; die Lösungen coaguliren beim Erhitzen, ebenso bei Zusatz von Säuren. — Pflanzenfibrin ist ein Bestandtheil des Klebers. Wäscht man aus Waizenmehl, mit Hülfe von Kneten, unter Anwendung eines fortfliessenden Wasserstrahles, die Stärke, so bleibt der Kleber als eine zähe, schmierige Masse zurück. Diese ist löslich in verdünnten Säuren und Alkalien; die Lösungen werden aber umgekehrt durch Alkalien und Säuren wieder gefällt. In siedendem Weingeist ist Kleber nur zum Theil löslich; es scheiden sich beim Erkalten Flocken ab, welche das eigentliche Pflanzenfibrin bilden; das, beim Eindampfen des spirituosen Filtrates Verbleibende ist Pflanzenleim (Gliadin).

Hämatoglobulin (Hämoglobin) ist der Farbstoff des Blutes. Dieser Körper kann zerlegt werden in einen farblosen, eiweissartigen Körper (das Globulin) und in eine stickstoffhaltige Eisenverbindung (das Hämatin), den eigentlichen Träger der rothen Farbe des Blutes. Das Hämatoglobulin bildet röthlich gefärbte, für jede Thierspecies charakteristische Krystalle, welche nach geschehener Verdünnung des Blutes mit Wasser, unter dem Mikroskop erkannt werden können. Das Hämatoglobulin nimmt leicht Sauerstoff (aus den Lungen) auf, überträgt ihn aber wieder leicht auf oxydirbare (kohlenstoffreiche) Körper. Hierdurch ist die Erscheinung des rothen Blutes in den Arterien, welches oxydirtes Hämatoglobulin enthält, und des blauen resp. dunklen Blutes in den Venen, welche

reducirtes Hämatoglobulin enthält, erklärt; ferner, dass bei Kohlenoxydvergiftungen auch das Blut der Arterien dunkel, venös erscheint. — Das Hämatin kann zur Erkennung kleinster Blutquantitäten dienen. Völlig trockene Blutkrumen werden mit einer Spur Chlornatrium verrieben und so zwischen zwei Gläser, welche zur mikroskopischen Betrachtung bestimmt sind, gebracht, dass ein Baumwollenfaden, welcher in Essigsäure eintaucht, zwischen beide Platten, seitwärts neben das Gemisch hinweggeht. Nach Durchfeuchtung des Gemisches wird erwärmt und nach dem Abkühlen betrachtet. Das salzsaure Hämatin bildet schwarze, rhombische Täfelchen, welche meist sternartig vereinigt erscheinen, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren und Alkalien sind, und, wie das Hämatoglobulin, sich noch durch ein charakteristisches Verhalten im Spectralapparat auszeichnen.

Hier anschliessen sich Chondrin und Glutin, Stoffe, welche sich beim andauernden Erhitzen der Knorpel und Knochen mit Wasser als Knorpel- und Knochenleim abscheiden; Muscin, Absonderung der Schleimhäute; Keratin (Hornstoff) in Nägeln, Federn, Haaren etc.; Spongin, in den Schwämmen; Fibroin, in der Seide.

Fel Tauri depuratum siccum.

Die Galle ist ein Secret der Leber, welches sich vorzugsweise in der Gallenblase ansammelt. Sie stellt frisch eine gelblichgrüne, bitter schmeckende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit dar, welche eingedampft, unter dem Namen Fel Tauri inspissatum officinell ist. Hauptbestandtheile der Galle sind Glycocholsäure und Taurocholsäure, beide an Natrium gebunden. Charakteristische Bestandtheile der Galle sind deren Farbstoffe, Bilirubin und Biliverdin. Ausserdem sind in der Galle vorhanden Fett (Cholesterin), Cholin, Taurin, Eiweissstoffe, Salze und, als krankhafte Secrete, Gallensteine.

Die gereinigte Galle wird erhalten durch Vermischen der rohen Galle mit gleichem Volumen Weingeist, welcher die Schleimstoffe fällt, Entfärben des concentrirten Filtrates mit Kohle, Eindampfen des entfärbten Filtrates und Zerreiben des Rückstandes. Das dargestellte Präparat besteht hauptsächlich aus den, an Basen gebundenen Säuren der Galle, und wurde früher Natrum choleinicum genannt. Es ist ein weissgelbes, in Wasser und Weingeist lösliches, hygroscopisches Pulver, welches beim Verbrennen auf Platinblech eine höchst geringe Menge alkalisch reagirende Asche zurücklassen darf, und in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren ist.

Löst man die gereinigte Galle in Alkohol, so fällt Aether aus dieser Lösung die beiden Hauptgallensäuren, an Natrium gebunden;

aus diesem Niederschlag, welcher in Wasser gelöst wird, scheidet verdünnte Schwefelsäure reine Glycocholsäure in schönen, seideglänzenden Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann.

Um die Taurocholsäure rein zu erhalten, wird der in Wasser gelöste Aetherniederschlag aus der Galle mit Bleizucker gefällt (Glycocholsäure); aus dem Filtrat fällt Bleiessig unter Zusatz von Ammoniak Bleitaurocholat. Wendete man Hundegalle, in welchem Taurocholsäure die andere überwiegt, an, so hat man nur noch den, in Alkohol zu vertheilenden Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen und das Filtrat einzudampfen; wendete man dagegen Rindergalle an, so ist der in Alkohol zu vertheilende Niederschlag mit Soda zu übersättigen, zur Trockene zu verdampfen und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufzunehmen. Diese Lösung krystallisirt beim Einmengen Natriumtaurocholat aus, welches in Wasser gelöst, mit Bleiessig und Ammoniak gefällt, und weiter behandelt wird, wie oben angegeben.

Beide Gallensäuren lenken die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes rechts ab. Die kleinsten Spuren der Gallensäuren event. Galle selbst, werden sehr leicht erkannt beim Vermischen der concentrirten Lösung derselben mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) und einem Tropfen verdünnter Zuckerlösung, an einer purpurrothen Färbung, welche beim Erwärmen eintritt. (Modificirte Pettenkofer'sche Reaction).

Kohlehydrate.

Mit diesem Namen wird eine Anzahl von Verbindungen belegt, welche neben 6 Atomen (oder Multiplen davon) Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff in wasserbildendem Verhältnisse besitzen. Die in Wasser löslichen Kohlehydrate lenken zum grössten Theil die Ebene des polarisirten Lichtes ab. Bei der Oxydation der Kohlehydrate entstehen organische Säuren, deren Endproduct die Oxalsäure ist. Verdünnte Mineralsäuren führen die Kohlehydrate, besonders bei längerem Erhitzen, in Traubenzucker über. Concentrirte Salpetersäure lässt Nitroproducte entstehen. Es finden viele Isomerien statt, welche in folgende Gruppen gebracht worden sind:

I. $C_6H_{12}O_6$: Traubenzucker, Fruchtzucker, Lactose, Sorbin, Inosit, Mannitose;

II. $C_{12}H_{22}O_{11}$: Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Melitose, Melizitose, Trehalose;

III. $C_6H_{10}O_5$: Cellulose, Stärke, Dextrin, Inulin, Lichenin, Gummi.

Die Zuckerarten

werden eingetheilt in direct gährungsfähige (Traubenzucker, Fruchtzucker), indirect gährungsfähige (die Glieder der zweiten Gruppe), nicht gährungsfähige (Lactose, Sorbin, Inosit, Dambose u. a.). Die Glieder der zweiten Gruppe müssen, bevor sie gährungsfähig werden, d. h. durch Hefe in Kohlensäure und Alkohol zerlegt werden können, in Glieder der ersten Gruppe verwandelt werden.

Glucose $C_6H_{12}O_6$.

Trauben-, Krümel-, Stärke-, Harnzucker, Dextrose.

Vorkommen: In allen süssen, essbaren Früchten, gemengt mit Fruchtzucker (sucre interverti); im Honig; in den meisten thierischen Flüssigkeiten als normaler Bestandtheil; im Eigelb und im Eiweiss; als abnormes Secret im diabetischen Harn (bis 10 %).

Gewinnung; Stärke oder Dextrin wird mit 1—2% Schwefelsäure haltigem Wasser gekocht, bis durch Jod keine Stärke mehr nachzuweisen ist, die Säure durch Neutralisiren mit Kreide ausgefällt, das Filtrat mit Kohle entfärbt und unter Umrühren eingedampft. — Körniger Honig wird, behufs Lösung des Invertzuckers, mit gleichen Theilen Weingeist vermischt; der zurückbleibende Traubenzucker wird zwischen porösen Ziegeln gepresst, durch Behandeln mit Thierkohle und Weingeist gereinigt. — Diabetischer Harn wird zum Syrup eingedampft und zur Krystallisation hingestellt; die Krystalle werden wie oben gereinigt.

Eigenschaften: Der Traubenzucker krystallisirt mit $1 H_2O$ aus Wasser, wasserfrei aus Weingeist, verliert sein Krystallwasser bei 60°, ist leicht löslich in Wasser, schwerer in (50) Weingeist, leichter in (5) heissem Weingeist (80 %), unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether, und bildet mit mehreren Metallbasen Salze. Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung mit Aetznatronlauge erfolgt Bräunung; aus alkalischer Kupferlösung wird beim Kochen rothes Kupferoxydul gefällt (Fehling); in wässriger Lösung, welche mit kalt gesättigter Sodalösung vermischt wurde, wird das Wismuthmagisterium beim Kochen grau bis schwarz gefärbt (Böttcher); mit Natronlösung alkalisch gemachte Bleizuckerlösung fällt weisses Bleisacharat, beim Erhitzen roth werdend; desgleichen erfolgt, wenn 2 Th. Bleiessig und 1 Th. Ammoniak bis fast zum Sieden erhitzt

werden, auf Zutröpfeln von verdünnter Traubenzuckerlösung ein weisser, fleischroth werdender Niederschlag; Lösung von rothem Blutlaugensalz, mit Soda alkalisch gemacht, wird beim Kochen entfärbt; alkalische Indigolösung wird gelb; Sachse'sche Lösung (alkalische Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung) wird durch Traubenzucker reducirt; Hefe versetzt Glucoselösung in Gährung. Traubenzuckerlösungen lenken die Ebene des polarisirten Lichtstrahles rechts ab, frische, heisse Lösungen stärker, als alte, kalte.

Die quantitative Zuckerbestimmung kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Für die Grossindustrie werden Zuckerbestimmungen ausschliesslich durch Polarisation ausgeführt. In der pharmaceutischen Praxis wird die Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn am meisten verlangt und am besten mit Fehling'scher Kupferlösung, durch Titriren, ausgeführt. Um die Lösung darzustellen, werden 34,639 krystallisirter Kupfervitriol in 200 cc Wasser und 173,0 krystallisirtes Kalium-Natriumtartrat in 480 cc Aetznatronlauge (1,14 spec. Gew.) gelöst; die erstere Lösung wird der zweiten allmälig zugegossen und das Ganze auf 1000 cc gebracht. (Die Lösung ist stets in gefüllten, gut verschlossenen Flaschen, an einem dunkeln Orte aufzubewahren.) Von dieser Lösung entsprechen je 10 cc 0,05 Gramm Traubenzucker, d. h. je 0,05 Gramm Traubenzucker vermögen das in 10 cc Fehling'scher Lösung enthaltene Kupfer genau zu reduciren, als Kupferoxydul auszufällen, die blaue Lösung zu entfärben. Man füllt nun eine Burette mit Zuckerlösung, welche jedoch nicht mehr, als 0,5 % Zucker enthalten soll (5 cc diabetischer Harn wird mit 45—95 cc Wasser vermischt) und lässt hieraus die Lösung zu einer kochenden Mischung von 10 cc Fehling'scher Lösung und 40 cc Wasser fliessen, bis sämmtliches Kupferoxydul abgeschieden ist und die darüber stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Da die verbrauchten cc Zuckerlösung 0,05 Gramm Zucker enthielten, so ist der Procentgehalt nunmehr leicht zu berechnen. Practisch ist es, bei dieser Ausführung der Kupferlösung vor dem jedesmaligen Gebrauch etwas Natronlauge zuzusetzen, um ganz sicher zu sein, eine alkalische Lösung zu haben (bei saurem Harn z. B.) — Speciell für Harnuntersuchungen ist das Wasserlein'sche Polarisationsinstrument construirt, welches bei genauer Beobachtung der physikalischen Verhältnisse recht gute Resultate giebt.

Levulose $C_6H_{12}O_6$.

Fruchtzucker. Schleimzucker.

Vorkommen: In den meisten süssen essbaren Früchten ist Rohrzucker enthalten, welcher durch Mitwirkung eines darin vor-

handenen Fermentes in steter Spaltung begriffen ist und sich in ein Gemisch von Glucose und Levulose verwandelt, welches unter dem Namen Invertzucker bekannt ist.



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2(C_6H_{12}O_6)$$

Dasselbe Gemisch findet sich auch im Honig.

Gewinnung: 10 Theile Invertzucker (welcher auch durch anhaltendes Erhitzen von Rohrzuckerlösung mit verdünnten Säuren erhalten werden kann) werden mit 6 Theilen Aetzkalk und 100 Th. Wasser vermischt; der Brei wird ausgepresst (die ablaufende Flüssigkeit enthält Glucose), in Wasser vertheilt und mit Oxalsäure zersetzt; das Filtrat wird eingedampft.

Eigenschaften: Syrupdicke Flüssigkeit, welche beim Erhitzen einen amorphen, gummiähnlichen Körper ($C_6H_{10}O_5$) hinterlässt, welche in Wasser und verdünntem Weingeist löslich, unlöslich in Alkohol und Aether ist, sehr süss schmeckt, optisch links wirkend ist, und sich zu Kupferlösung verhält, wie Traubenzucker.

Mel depuratum.

Vorkommen: Honig ist der von den Honigbienen gesammelte Nectar der Pflanzen. Er enthält Trauben- und Fruchtzucker zusammen als Invertzucker, ist frisch dünn und syrupartig und wird in dem Maasse körnig und fest, als Frucht- in Traubenzucker übergeht.

Gewinnung: Die Reinigung des Honigs kann auf mannigfache Weise erfolgen.

1. Die Pharmacopöe lässt ein Gemisch von 1 Theil Honig und 2 Theilen Wasser eine Stunde lang auf fast 100° erhitzen, nach Abkühlung auf 50—40° filtriren und im Dampfbade eindicken.

2. Die letzte Ausgabe der Prss. Pharmacopöe liess den verdünnten Honig mit frisch geglühter, körniger Kohle im Wasserbade erhitzen, filtriren und eindampfen.

3. Eine ältere Ausgabe derselben Pharmacopöe liess statt der Kohle zerzupftes Löschpapier zusetzen und erzielte hierdurch sehr gute Resultate.

4. 10,0 Gramm Caragaheen werden mit 10 Kilo Wasser gekocht, die Colatur wird mit 5 Kilo Honig vermischt, bis zum Aufkochen erhitzt, 4,0 Gramm Alaun zugesetzt und nach einnächtlichem Absetzen filtrirt und eingedampft.

5. 5 Kilo Honig werden, unter Zusatz von 250,0 Gramm Kreide, mit einer Hausenblase- oder Gelatinelösung (4,0 Gramm und 4 Kilo Wasser) bis zum Aufkochen erhitzt und nach dem Absetzen colirt; der Colatur werden 8,0 Gramm grobgestossene Galläpfel

zugesetzt und mit diesen eine Nacht hindurch zum Absetzen hingestellt; sodann wird nochmals durch Flanell, über welches ein Bogen grobes, graues Löschpapier gelegt ist, colirt und eingedampft.

6. 5 Kilo Honig werden mit gleichen Theilen Wasser vermischt; die Mischung wird mit zwei Eiweissen, welche mit 250,0 Schlämmkreide und etwas Wasser zum Brei angerührt sind, vermischt, bis zum Aufkochen erhitzt und zum Absetzen bei Seite gestellt. Bei einiger Achtsamkeit kann man bei dieser Methode ein Filtriren zum grössten Theil ersparen, nur das letzte Viertel braucht durch ein, mit Filtrirpapier überdecktes, Colatorium filtrirt zu werden.

7. 5 Kilo Honig werden mit gleichen Theilen Wasser vermischt; die Mischung wird, unter Zusatz von 5,0 Gramm Tannin, im Wasserbade erhitzt, zum Absetzen bei Seite gestellt, filtrirt und eingedampft.

Prüfung: Roher Honig soll nicht sauer sein und kein Mehl enthalten. Zur Entdeckung des letzteren schüttelt man Honig mit verdünntem Weingeist, kocht einen etwaigen Rückstand mit Wasser und prüft mit Jodtinctur. Grössere Mengen von zugesetztem Stärkezucker erkennt man an dem diesem nie fehlenden Gehalt von Gyps und Dextrin; beides wird ausgeschieden, wenn wässrige Honiglösung (1 + 3) mit der 10fachen Menge Weingeist vermischt wird. — Auch die mikroskopische Prüfung eines Rückstandes darf nicht unterlassen werden. — Der gereinigte Honig darf nicht brenzlich riechen und keine Metalle enthalten. Eisen wird in einer wässrigen Mischung durch Galläpfeltinctur, Kupfer durch eingestellte blanke Eisenstäbe erkannt. Eine Mischung mit Wasser muss krystallklar, wie der gereinigte Honig selbst, sein.

Sacharose $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Rohrzucker.

Vorkommen: Sehr verbreitet im Pflanzenreiche; besonders reich an dieser Zuckerart sind: Zuckerrohr, Runkelrübe, Ahorn, Palme, Johannisbrod, Ananas und die meisten unserer essbaren Obstarten.

Gewinnung: Die fabrikmässige Darstellung des Zuckers geschieht vorzugsweise aus Zuckerrohr und aus Runkelrüben. Der durch Auspressen des Zuckerrohres erhaltene Saft wird mit Kalk (0,01—0,03 %) zur Entfernung des Albumin auf 60° erhitzt, abgeschäumt, nach dem Absetzen abgelassen und bis zu einer erfahrungsmässigen Consistenz (23° Baumé) eingedampft und filtrirt. Das Filtrat wird zum Syrup eingedampft, in grosse Pfannen mit durchlöcherten Böden, die durch Stopfen zu verschliessen sind, gebracht

und der Ruhe überlassen. Nach einiger Zeit wird das Flüssige von den an den Wänden abgesetzten Krystallmassen abgelassen, durch Eindampfen concentrirt, wieder in die Krystallisationspfannen gebracht und diese Operation so oft wiederholt, als noch Zucker auskrystallisirt. Der letzte Syrup kömmt entweder als indischer Zuckersyrup in den Handel, oder wird zu Rum verarbeitet. Der gelbe, körnige Rohzucker kömmt als Moscovade zur Raffination nach Europa.

Runkelrübensaft wird mit Kalkmilch erhitzt, um Säuren zu binden und Eiweissstoff abzuscheiden, vom Kalk durch Einleiten von Kohlensäure entfernt, mit Thierkohle entfärbt, und zur Krystallisation gebracht, oder gleich raffinirt. Das Raffiniren des Zuckers geschieht durch Auflösen desselben in 0,33 Theilen Wasser, Kochen mit Ochsenblut und Thierkohle, Filtriren, Einkochen im Vacuum (bis auf 42° Baumé) und Ausfliessenlassen in Pfannen, welche eine Temperatur von 80° besitzen, woselbst mit dem Sinken der Temperatur auf 65—50° körnige Krystalle sich auszuscheiden beginnen. Der Krystallbrei wird nunmehr in, unten (an der Spitze) verschliessbare, Zuckerhutformen gebracht; nach dem Erstarren wird die Spitze geöffnet, und der noch anhängende braune Syrup durch gesättigte Zuckerlösung verdrängt oder durch angelegte Nutschapparate ausgesogen. Aus dem Runkelrübensyrup (Melasse) wird mittels des Osmose- oder des Elutionsverfahrens noch ein Quantum Zucker erhalten; der Rest wird zur Spiritusfabrikation verwendet. Grosse Krystalle — Kandis — erhält man, wenn Zuckerlösungen von 37° Baumé einer langsamen Krystallisation überlassen werden.

Eigenschaften: Der Rohrzucker bildet bei langsamer Krystallisation grosse Monoklinometer mit hemiedrischen Flächen und bildet bei gestörter Krystallisation aus heiss gesättigter Lösung Conglomerate von kleinen wasserleeren Krystallen. Spec. Gew. 1,6. Der Zucker ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Weingeist und in Aether. Der Rohrzucker ist, wie alle Zuckerarten, als ein mehrsäuriger Alkohol $C_{12}H_{11}(OH)_{11}$ zu betrachten. Es sind in demselben thatsächlich Wasserstoffatome ersetzbar, so dass salzartige Verbindungen entstehen. Die bekannteste derselben ist der Zuckerkalk, aus welchem der Zucker später wieder abgeschieden wird. Rohrzucker schmilzt bei 160° und verwandelt sich in eine amorphe Masse von wasserleerem Frucht- und Traubenzucker — (Bonbonmasse, Gerstenzucker), die mit der Zeit in die krystallinische Form wieder zurückgeht. Bei weiterem Erhitzen entsteht Caramel, unter Wasserabgabe; bei noch weiterem Erhitzen erfolgt Zersetzung und es entstehen Methyl, Kohle, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure: verdünnte Säuren und Fermente wandeln ihn

zunächst um in Invertzucker; beim Kochen mit etwas stärkeren Säuren werden braune Gummi- und Ulminstoffe abgeschieden; conc. Schwefelsäure verkohlt ihn unter Entbindung von schwefliger Säure; kochende Aetzkalilauge bewirkt Bräunung einer Zuckerlösung; oxydirende Substanzen wirken heftig auf Zucker ein, mit Kaliumchlorat geschlagen erfolgt Explosion. Seine Reactionen sind denen des Traubenzuckers entgegengesetzt. Kupferlösung wird nicht reducirt, Bismuthsalz nicht geschwärzt, alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz nicht entfärbt, Indigolösung nicht gelb, Bleisacharat beim Kochen nicht roth. Soll Zuckerlösung quantitativ bestimmt werden, muss der Zucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erst in Invertzucker übergeführt werden, welcher dasselbe Reductionsvermögen besitzt, wie Traubenzucker. Zu technischen Zwecken bedient man sich des Polarisationsapparates.

Prüfung auf Traubenzucker: mit einer 10 % haltigen wässrigen Zuckerlösung wird die Böttger'sche Probe gemacht; auch bei einmaligem Aufkochen mit Fehling'scher Lösung darf keine Oxydulabscheidung erfolgen;

„ auf Ultramarin: die Lösung in $^1/_2$ Th. Wasser darf auch nach wochenlangem Stehen Nichts absetzen (Ultramarin bewirkt H_2S bildung).

Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Vorkommen: Nur in der Milch der Säugethiere.

Gewinnung: Der Milch wird das Casein durch Säuren oder Laab ausgefällt; die Molken werden zum Syrup eingedampft. Die beim Abkühlen entstehenden Krystalle werden nochmals gelöst und durch Behandeln mit Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften: Rhombische Krystalle mit 1 H_2O, spec. Gew. 1,53. Der Milchzucker ist löslich in 7 Th. kaltem, 2,5 Th. heissem Wasser, unlöslich in Weingeist und in Aether. Beim Erhitzen auf 140° verliert er sein Krystallwasser, bildet bei höherer Erhitzung Caramel und verbrennt bei 200° unter völliger Entmischung. Hefe bringt ihn nicht direct zur Gährung, sondern verwandelt ihn vorher in Lactose; ferner führt ihn verdünnte Schwefelsäure in Lactose über; thierische Fermente bewirken die Milchsäuregährung. Sein Verhalten gegen Natronlösung, alkalische Kupfer- und Blutlaugenlösung und Bismuth ist wie das des Traubenzuckers; in heisser Mischung von 4 g Bleiessig und 2 g NH_4HO wird durch 0,2 g Milchzucker ein rein weisser Niederschlag hervorgerufen. Sein Reductionsvermögen ist nicht so gross, wie das des Traubenzuckers (10 cc Kupferlösung bedürfen 0,067 Gramm

Milchzucker); er muss daher, soll der Zuckergehalt einer Lösung durch Titriren festgestellt werden, erst durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure in Galactose übergeführt werden, deren Reductionsvermögen, Kupfer gegenüber, dem des Traubenzuckers gleich ist. — Soll Milch direct auf ihren Zuckergehalt geprüft werden, erhitzt man 20,0 Gramm derselben und fällt das Casein mit verdünnter Essigsäure, übersättigt das Filtrat schwach mit Kalilauge, bringt die Mischung auf 500,0 cc und lässt hiervon der siedenden Kupferlösung zu; unter Beobachtung des oben angeführten Reductionsverhältnisses.

Prüfung auf Rohr- und Traubenzucker: 1 g SH_2O_4 flach ausgebreitet und mit 0,2 g Milchzucker bestreut, darf innerhalb einer Stunde kaum geröthet (nicht aber gebräunt oder geschwärzt) werden.

Maltose ist die Zuckerart, welche bei Einwirkung von Diastase auf Stärke (Maischprocess) entsteht, und im Bier enthalten ist. Sie wirkt optisch rechtsdrehend; 1 cc Fehling'scher Lösung entspricht 0,00778 g Zucker.

Melitose, in der Australischen Manna, von Eucalyptus-Arten abstammend.

Melicitose, in der Briançoner Manna, der Ausschwitzung der Pinus larix.

Trehalose, in der Trehala, einer in Syrien als Nahrungsmittel dienenden Mannaart.

Mycose, im Mutterkorn.

Ferner die nicht gährungsfähigen Zuckerarten:

Mannit, $C_6H_{14}O_6$, durch Ausziehen der Manna und mit kochendem Weingeist und Krystallisirenlassen des Filtrates zu erhalten.

Pectinit, $C_6H_{12}O_6$, durch Behandlung der Pectinsäure mit verdünnter Schwefelsäure zu erhalten.

Lactose $C_6H_{12}O_6$ entsteht beim Kochen von Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure; unter denselben Umständen wird aus Gummi arabicum

Arabinose $C_6H_{12}O_6$ erzeugt.

Dulcit, $C_6H_{14}O_6$, in einer aus Madagascar stammenden Mannaart von unbekannter Abkunft.

Inosit, $C_6H_{12}O_6$, 2 (H_2O), Herzmuskelzucker; in dem Safte unreifer Hülsenfrüchte.

Sorbit, $C_6H_{12}O_6$, im Safte der Vogelbeeren.

Quercit, $C_6H_{12}O_5$, in den Eicheln.

Pinit, $C_6H_{12}O_5$, in der Australischen Pinus lambertiana.

Sacharin $C_6H_{10}O_5$ in der Melasse; entsteht beim Erhitzen von Trauben- oder Fruchtzucker mit Kalkmilch.

Stärke $C_6H_{10}O_5$.

Amylum.

Vorkommen: In den Samen der Gramineen, Leguminosen, Kastanien, im Mark der Palmen, in Wurzeln, Zwiebeln und Knollen vieler Pflanzen,

Gewinnung: Die Stärke setzt sich beim Stehen der mit kaltem Wasser bereiteten Pflanzenauszüge ab (Kartoffel-, Waizenstärke); die Proteïnstoffe werden dabei durch Gährung zerstört.

Eigenschaften: Geschmack- und geruchloses, zartes, weisses Pulver (spec. Gew. 1,53), dessen Körnchen unter dem Mikroskop besondere Formen zeigen, so dass von deren Gestalt auf die betreffende Mutterpflanze geschlossen werden kann. Auch die mittlere Grösse der Körnchen giebt einen Massstab zur Beurtheilung der Abstammung mit; diese bewegt sich zwischen 0,185 und 0,002 Mm. Den mittleren Gehalt an Stärke bei einigen Substanzen zeigt folgende Tabelle von Krocker an:

Waizen . .	53—57 %.
Roggen . .	44—48 %.
Hafer . .	37—40 %.
Gerste . .	38—42 %.
Mais . . .	66—67 %.
Reis . . .	86—87 %.
Buchwaizen	44—45 %.
Bohnen . .	38 %.
Erbsen . .	39 %.
Linsen . .	40 %.
Kartoffeln .	16—24 %.

Sago ist Palmstärke, die durch Erhitzen hornartig geworden ist. Tapioka und Mandioka sind Stärkemehlsorten von Jatropha Manihot L., Arrowroot aus den Wurzelsprossen der Marantaceen. — Die Stärke nimmt leicht Wasser aus der Luft auf (bis 50 %, lufttrockene Stärke darf 15 % Wasser enthalten), das beim Erhitzen auf 125° völlig entweicht; bei 160° geht sie in Dextrin über und wird löslich in Wasser. Reine Stärke ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, quillt aber in siedendem Wasser auf, Kleister bildend, und geht bei längerem Kochen in eine lösliche Modification über, das Amylogen, welches durch Alkohol ausgefällt werden kann. Dieselbe Umwandlung bewirken gewisse Salze (KaJ, KaCl u. a.) schon in der Kälte (auch Chloralhydrat). Das getrocknete Amylogen ist später nicht wieder löslich zu machen. Stärkekleister wird, auch in kleinster Menge, durch freies Jod blau gefärbt und hieran erkannt, Dextrin zeigt diese Reaction nicht. Durch Hefe, Speiche

Diastase und beim Kochen mit sehr verdünnten Mineralsäuren wird sie in Maltose und Dextrin verwandelt, bei längerem Kochen geht auch das Dextrin in Maltose über. Hierauf beruht die quantitative Bestimmung von stärkemehlhaltigen Flüssigkeiten durch das Titrirverfahren mit Fehling'scher Lösung; es entsprechen 10 Theile Traubenzucker 9 Theilen Stärke, oder je 10 cc. Fehling'scher Lösung 0,045 Gramm Stärke. Wird Stärke anhaltend mit Eisessig auf 100° erhitzt, dann mit Alkohol abgewaschen, so ist sie in Wasser löslich. Dieselbe lösliche Modification wird ausgeschieden aus einer Mischung von (2) conc. Schwefelsäure und (3) Stärke bei Zusatz von Alkohol; ferner aus einem Gemisch von gleichen Theilen Stärke und rauchender Salpetersäure mit dem doppelten Quantum gewöhnlicher Salpetersäure, nach mehrtägiger Einwirkung auf einander. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure (kalt) hinterbleibt ein in kochendem Wasser lösliches, krystallisirbares Pulver, das Amylodextrin, dessen Lösung rechts polarisirt und durch Jod nicht gebläut wird. Gewöhnliche Salpetersäure verwandelt Stärke in Oxalsäure, stärkste Salpetersäure in Xyloidin, $C_6H_9(NO_2)O_5$, einen explosiblen Körper, welcher durch Wasser ausgefällt wird.

Jnulin, Stärkemehl der Wurzel der Jnula Helenium und anderer, den Compositen angehörenden, Pflanzengattungen. Es ist in heissem Wasser löslich und wird bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Fruchtzucker übergeführt.

Lichenin, Flechtenstärke, nicht körnerartig, sondern aufgequollen zwischen den Zellen der Flechten abgelagert vorkommend. Man erhält es nach Entfernung des Bitterstoffes (Cetrarin) aus isländischem Moose durch Ausziehen desselben mit Aether, Weingeist, Sodalösung und verdünnter Salzsäure nach einander, Auskochen desselben mit Wasser, Fällen des Decoctes mit Alkohol und Trocknen des gesammelten Niederschlages. Die Flechtenstärke quillt in heissem Wasser zur Gallerte auf und geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker über.

Dextrin.

Stärkegummi, Leiokom.

Vorkommen: Als normales Bildungsproduct im Pflanzen- und Thierleibe.

Das Dextrin wird fabrikmässig durch Erhitzen des Stärkemehls bis 210° auf grossen, flachen Blechen in besonders construirten Oefen, oder durch Behandlung der Stärke mit sehr verdünnten Mineralsäuren bei geringerer Temperatur, oder durch Behandlung der Stärke mit Malzaufguss gewonnen. Die umwandelnde Wirkung

übt in letzterem Diastas aus. (Diastas ist eine stickstoffhaltige Verbindung, welche beim Keimen der Gerste [bei der Malzbildung] durch Veränderung des Pflanzeneiweisses entsteht. Man erhält diesen Körper durch Erhitzen eines kalt bereiteten Malzaufgusses auf 70°, Fällen mit Alkohol, Auflösen in heissem Wasser und nochmals Fällen mit Alkohol. Das so erhaltene Präparat bildet eine weisse, amorphe Masse, welche löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether ist, in wässriger Lösung leicht säuert. 1 Theil Diastas vermag 2000 Theile Stärke bei 70° in Zucker [und Dextrin] umzuwandeln.)

Eigenschaften: Dextrin ist eine weisse bis gelbe, amorphe Masse oder ein weisses Pulver, welches völlig geruchlos, in Wasser löslich, unlöslich in Weingeist und Aether ist und durch diese aus wässriger Lösung gefällt wird. Spec. Gew. 1,52. Verdünnte Säuren und Fermente (Diastas) verwandeln es in Traubenzucker bezw. Maltose. Barfoed'sches Reagens (mit Essigsäure angesäuerte Kupferacetatlösung) wird durch Dextrin nicht reducirt (wohl aber durch Traubenzucker).

Prüfung auf Stärke: die wässrige Lösung darf durch Jodlösung nicht gebläut werden;
„ auf Arabin: die Lösung darf weder durch Bleiessig,
„ auf Ca: noch durch oxalsaures Ammon,
„ auf Ox: noch durch Kalkwasser gefällt werden.

Unter dem Namen Gummi kommt eine Anzahl, im Pflanzenreich verbreiteter, Körper vor, welche meist durch Ausschwitzen der Bäume entstanden sind, und nach ihrer Abstammung benannt werden.

Arabin $C_6H_{10}O_5$.

Vorkommen: Hauptbestandtheil des arabischen Gummi, an Kalk und Magnesia gebunden.

Gewinnung: Man kann es erhalten durch Fällen einer wässrigen Lösung des arabischen Gummi mit Bleiessig und Zersetzen des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff, oder im Dialysator, welcher, nach Füllung desselben mit einer concentrirten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung nur die Mineralbestandtheile derselben passiren lässt.

Eigenschaften: Weisse, amorphe Masse, welche beim Trocknen glasartig schmilzt, bei 120° Wasser verliert und nun nicht mehr löslich in Wasser ist, sondern erst nach Zusatz einer starken Base wieder löslich wird. Im wasserhaltigen Zustande ist es leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Aether, durch welche wässrige Lösungen auch gefällt werden. Es bildet mit Basen Salze. Wässrige Lösungen werden durch Bleiessig gefällt; alkalische Kupfer-

lösung wird nicht reducirt. (Man erkennt hieran eine Verfälschung des arabischen Gummi mit Dextrin, welches reducirend wirkt.) Die Lösung des Arabin lenkt das polarisirte Licht links ab. Borax benimmt Gummischleim die Klebkraft und bewirkt ein Aufquellen der Materie, die jedoch bei Zusatz einer Säure in ihren ursprünglichen Zustand wieder zurückgeht.

Cerasin ist der Hauptbestandtheil des, den Europäischen Obstbäumen entfliessenden Gummi, welcher ebenfalls an Basen gebunden in demselben vorkommt, und in Wasser unlöslich ist.

Bassorin ist der, in Bassora-, Traganth- und anderen Gummiarten enthaltene, in Wasser unlösliche, aber in demselben aufquellende Bestandtheil.

Pflanzenschleim, aus Althäawurzel, Flohsamen, Leinsamen, Quittenkörnern u. a. m. durch Ausziehen mit kaltem Wasser zu erhalten, enthält einen, dem Bassorin gleichenden, durch Alkohol fällbaren Stoff.

Cellulose $C_6H_{10}O_5$

oder Holzfaser ist der Stoff, aus dem die Zellwände der Pflanzen bestehen. Je nach dem Grade der Reinheit kommen verschiedene Formen vor; junge Zellen sind fast reine Cellulose, alte Zellen enthalten Schleim, Harz und mineralische Substanzen. Frémy unterscheidet Paracellulose, in dem Markstrahlen bildenden Gewebe des Holzes (unlöslich in Kupferoxydammoniaklösung); Vasculose, die die Gefässe des Holzes bildende Substanz; Fibrose, die den Bast, Lignose, die das Holz bildende Substanz; Cutin bildet die Cellulose der Blattflächen, Suberin bildet das Korkgewebe. — Schwedisches Filtrirpapier ist fast reine Cellulose, ferner Hollundermark. Man kann reine Cellulose aus Hanf- oder Leinfaser gewinnen durch successive Behandlung mit Natronlauge, Salzsäure, Chlorwasser, Essigsäure, Alkohol, Aether und Wasser. Sie ist eine rein weisse Substanz und zeigt die Structur der Pflanze, aus welcher sie gewonnen. Spec. Gew. 1,5. Sie ist löslich in Kupferoxydammoniaklösung, und wird aus dieser Lösung durch Wasser, Säuren und Salzlösungen gallertartig wieder ausgefällt. Getrocknet ist sie hornartig; gut ausgewaschen mit Weingeist wird sie als feines, weisses Pulver erhalten. Conc. Schwefelsäure verwandelt sie in eine gallertartige Masse, aus der Wasser eine stärkeähnliche Substanz fällt; bei weiterer Einwirkung verkohlt sie; verdünnte Schwefelsäure verwandelt sie beim Kochen in Traubenzucker und Dextrin. Schwed. Filtrirpapier, in eine Mischung von 8 Theilen Engl. Schwefelsäure und 1 Theil Wasser getaucht und nach vollständiger Durchnässung schnell und gut mit Wasser abgewaschen, wird in Pergament verwandelt, das aus unveränderter Cellulose besteht, deren Fasern durch

ein Amyloid luft- und wasserdicht zusammengehalten werden. Kochende Salzsäure verwandelt Leinewand in ein feines Pulver, ohne die Structur zu verändern; conc. Schwefelsäure bildet Nitrosubstitutionsproducte; gewöhnliche Salpetersäure bildet beim Kochen Oxalsäure; Aetzalkalien zerstören sie langsam. Jod färbt Cellulose blau, nachdem sie vorher mit Schwefelsäure oder mit Alkalien behandelt ist. — Die, unter Einwirkung der stärksten Salpetersäure, oder einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure, oder Schwefelsäure und Salpeter, auf Baumwolle sich ergebenden Nitrosubstitutionsproducte werden Nitrocellulose oder Pyroxylin genannt, und unterscheidet man, je nachdem 3, 4 oder 5H in der Verbindung durch 3, 4 oder 5 (NO_2) ersetzt sind, Tri-, Tetra- und Pentanitrocellulose.

Das Tripyroxylin, die Schiessbaumwolle, $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, entsteht bei intensiver Einwirkung der nitrirenden Substanzen auf die Baumwolle, und ist in Aetherweingeist nicht löslich,

Collodium.

Die Pharmacopöe schreibt, um einen überall gleich sicheren und guten Erfolg zu haben, bestimmte Säuremischungsverhältnisse vor (auf 55 Theile Baumwolle 400 Theile Salpetersäure von 1,380 und 1000 Theile Schwefelsäure von 1,830 spec. Gew.), welche ebenso, wie die angegebene Temperatur (Lufttemperatur), als wie auch die Zeit der Einwirkung, genau inne gehalten werden müssen, obwohl es erfahrungsgemäss noch eine ganze Reihe anderer Mischungs-, Temperatur- und Einwirkungsverhältnisse giebt. welche eine, in Aetherweingeist lösliche, Collodiumbaumwolle erzielen lassen. Die mit dem Säuregemisch völlig durchfeuchtete Baumwolle, soll nach 12—24 Stunden mit Wasser ausgezeichnet gut ausgewaschen, gepresst, getrocknet und in einem Gemisch von 18 Theilen Aether und 3 Theilen Weingeist gelöst werden (für je 1 Theil Pyroxylin). Die Collodiumbaumwolle, welche grösstentheils aus Dipyroxylin besteht, wie auch die, durch intensivere Einwirkung der nitrirenden Substanzen entstehende, Schiessbaumwolle besitzen die Structur der gewöhnlichen Baumwolle, sind aber durch ihr chemisches Verhalten von dieser unterschieden. Sie besitzen die Constitution der Salpeteräther, explodiren durch Druck oder Schlag, ausserdem erstere bei einer Temperatur von ca. 150°, letztere schon bei ca. 100°; die explosive Wirkung der letzteren ist viermal so gross, wie die des Schiesspulvers. Durch Kochen mit reducirenden Substanzen, insbesondere Eisenchlorür- oder essigsaurer Eisenoxydullösung werden die Pyroxyline unter Bildung von Oxydsalzen wieder in Cellulose zurückgeführt. Conc. Schwefel- oder Salpetersäure, sowie Kalilauge

lösen die Pyroxyline, was bei der Benutzung derselben als Filtrum wohl zu beachten ist.

Eine comprimirte Mischung von Campher und Collodiumwolle ist unter dem Namen Celluloid bekannt.

Humin- und Ulminstoffe

sind stickstofffreie Verbindungen, welche bei Einwirkung von Alkalien auf die Zuckerarten entstehen, und als natürliche Entmischungsproducte, neben Humin- und Quellsäure, als braune oder schwarze Substanzen im Moor- und Torfboden, in der Ackererde, und im Quellwasser sich finden. Sie absorbiren reichlich Stickstoff aus der Luft, athmen Kohlensäure aus und verbessern so durch stete Humusbildung die Beschaffenheit des Bodens für die Vegetation.

Pectinstoffe

sind, wie die Huminstoffe, stickstofffreie Verbindungen, deren Wesen und Hingehörigkeit keineswegs genügend bekannt sind, welche sich aber in den, Zucker enthaltenden, essbaren Früchten und Wurzeln finden, und das Gelatiniren ihrer Säfte bewirken. Pectose, in unreifen Früchten, wird durch ein neben diesem Körper vorkommendes, Ferment, Pectase, beim Reifen derselben in Pectin verwandelt. Die, durch Behandlung von Pectin und Pecton mit verdünnten Säuren entstehende Pectin- und Pectosinsäure, mit ihren Abarten, sind vorzugsweise von Frémy untersucht, bieten aber kein pharmaceutisches Interesse.

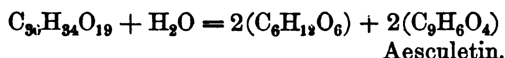
Den zuckerartigen Körpern anschliessen sich die

Glucoside,

meist stickstofffreie Verbindungen, deren chemische Constitution noch nicht hinreichend erkannt ist, welche aber bei der Behandlung mit verdünnten Säuren, oder unter Einwirkung eines Fermentes in Zucker und einen anderen Körper sich spalten. Die Glucoside sind, ebenso wie die Bitterstoffe, welche sich ihnen anschliessen, und gewissermassen den Uebergang zu den Alkaloiden bilden, meist Träger der arzneilichen oder technischen Wirksamkeit der Pflanzen und Pflanzentheile. Man ist wohl berechtigt, in jeder Pflanze einen, einer dieser drei Gruppen angehörenden, Körper, welcher derselben gleichsam den Charakter verleiht, anzunehmen. Obgleich in der That aus den meisten medicinischen Pflanzen die Stoffe dargestellt sind, kommen doch nur verhältnissmässig wenige zur innerlichen Anwendung. Das Allgemeinverfahren für ihre Darstellung ist Folgendes. Die wässrigen oder spirituösen Pflanzen-

auszüge werden mit Bleizuckerlösung gefällt, dem Filtrate wird Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, die, vom Blei befreite Flüssigkeit wird mit Thierkohle entfärbt, zur Krystallisation gebracht, event. durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Da eine rein wissenschaftliche Classification bis jetzt nicht möglich ist, so folgen die bekannteren und interessanteren Glieder der Gruppe in alphabetischer Ordnung.

Aesculin $C_{30}H_{34}O_{19}$, in der Kastanienrinde; gut krystallisirter Körper, dessen wässrige Lösungen sich bei grösster Verdünnung durch ein eigenthümliches Schillern in Blau charakterisiren. Die Spaltung dieses Körpers vollzieht sich folgendermassen:



$$C_{30}H_{34}O_{19} + H_2O = 2(C_6H_{12}O_6) + 2(C_9H_6O_4)$$

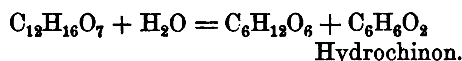
Aesculetin.

Aloin $C_{17}H_{18}O_7$, scheidet sich aus wässrigen Aloeauszügen beim Stehen in schönen Krystallen ab und spaltet sich bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in Zucker und einen harzähnlichen, krystallinischen Körper.

Amygdalin $C_{20}H_{27}NO$, ein stickstoffhaltiges Glucosid, welches in den bittern Mandeln, den Samenkernen der Amygdaleen überhaupt, den Blättern des Kirschlorbeer vorkommt. (Darstellung vide Aq. amygd. amar.; ebenso Spaltungsprocess).

Apiin $C_{24}H_{28}O_{13}$, in Petersilie und Sellerie.

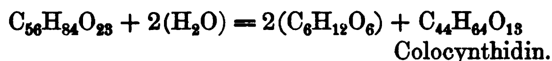
Arbutin $C_{12}H_{16}O_7$, in den Blättern der Bärentraube. Spaltung:



$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_2$$

Hydrochinon.

Colocynthin $C_{56}H_{84}O_{23}$, in den Coloquinten. Spaltung:



$$C_{56}H_{84}O_{23} + 2(H_2O) = 2(C_6H_{12}O_6) + C_{44}H_{64}O_{13}$$

Colocynthidin.

Coniferin $C_{24}H_{32}O_{12}$, im Cambialsaft der Coniferen. Diesem Körper ist neuerdings ein besonderes Interesse zugewendet worden, weil er als Ausgangspunkt für die künstliche Darstellung des Vanillins diente.

Digitalin $C_{27}H_{44}O_{15}$, im Fingerhut.

Darstellung nach deutschem Verfahren: Gröblich gepulvertes Kraut wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug durch Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Soda entbleit, aus dem Filtrat Kalk und Magnesia durch Ammonoxalat und Natriumphosphat nach einander, und zuletzt das rohe Digitalin mit Gerbsäure ausgefällt; das noch feuchte Tannat wird mit Bleiglätte verrieben und eingetrocknet, der Trockenrückstand mit Weingeist ausgezogen, der Auszug mit Thierkohle entfärbt und zur Trockne gebracht.

Ein anderes Verfahren lässt die Blätter mit Weingeist ausziehen, einen Theil desselben vom Auszuge abdestilliren, den Rückstand mit Essigsäure ansäuren, mit Kohle entfärben, und dem Filtrat das Digitalin mit Gerbsäure ausfällen; die Reinigung geschieht, wie oben.

Darstellung nach französischem Verfahren (prämiirtes Nativelle'sches Verfahren, nach Binguet). Zur Zeit der Blüthe gesammeltes Kraut wird mit Alkohol (50 %) ausgezogen, der Auszug wird eingeengt bis auf die Gewichtsmenge der in Arbeit genommenen Blätter; dieser Rückstand wird mit der dreifachen Menge Wasser vermischt, worauf eine Abscheidung von Digitalin, Digitin nebst Farbstoffen etc. erfolgt, während Digitaleïn, welches die Krystallisation des Digitalin verhindert (?), in Lösung bleibt. Der gesammelte und getrocknete Niederschlag wird mit dem doppelten Quantum siedendem Alkohol (60 %) ausgezogen und das Filtrat der Ruhe überlassen. Es scheidet sich, mit Digitin vermischtes, krystallisirtes Digitalin aus. Die gesammelten Krystalle werden mit kaltem Alkohol (35 %) abgewaschen, sodann mit Chloroform behandelt, welches das Digitin ungelöst lässt. Das Chloroform wird zum grössten Theil abdestillirt, der Rückstand in der achtfachen Menge siedenden Alkohols (90 %) gelöst, mit Thierkohle entfärbt, und der Ruhe überlassen.

Digitaleïn. Digitalisblätter werden mit Bleizuckerlösung kalt ausgezogen; das Blei wird durch Fällen mit Natriumcarbonat und Natriumphosphat entfernt, das Filtrat mit Gerbsäure gefällt, das Tannat mit Bleiglätte eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, über Thierkohle filtrirt und zur Trockne gebracht.

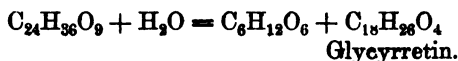
Eigenschaften: Das deutsche Digitalin ist eine amorphe, weisse Masse, löslich in 125 Theilen Wasser, sehr leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether. Es spaltet sich beim Behandeln mit verdünnten Säuren folgendermassen:



$$C_{27}H_{44}O_{15} + 2(H_2O) = \underset{\text{Digitalretin.}}{C_{15}H_{24}O_5} + 2(C_6H_{12}O_6)$$

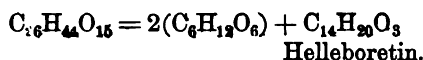
Das französische Digitalin bildet weisse, glänzende, strahlig vereinigte Nadeln, welche, wie das deutsche Präparat, sehr bitter schmecken, tödtlich giftig, auch in kleinster Dosis wirken, in Wasser wenig, leichter in Weingeist und Chloroform, unlöslich in Aether sind. Digitalin, Gallenlösung und Schwefelsäure zugesetzt, färbt die Mischung roth; in conc. Schwefelsäure gelöst wird die Flüssigkeit auf Zusatz von Bromdampf violettroth; krystallisirtes Digitalin, in heisse conc. Phosphorsäure gebracht, färbt diese gelb und wird selbst grün gefärbt.

Glycyrrhizin $C_{24}H_{36}O_9$, in der Süssholzwurzel. Spaltung:

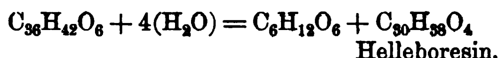


$$C_{24}H_{36}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{26}O_4$$
Glycyrretin.

Helleborein $C_{26}H_{44}O_{15}$ und **Helleborin** $C_{36}H_{42}O_6$, in den Wurzeltheilen der Helleborusarten, höchst giftig. Spaltung:



$$C_{26}H_{44}O_{15} = 2(C_6H_{12}O_6) + C_{14}H_{20}O_3$$
Helleboretin.



$$C_{36}H_{42}O_6 + 4(H_2O) = C_6H_{12}O_6 + C_{30}H_{38}O_4$$
Helleboresin.

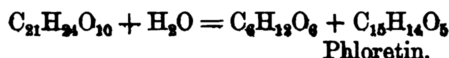
Myronsäure $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$. Darstellung des Kaliumsalzes vide Ol. sinapis. Spaltung:



$$C_{10}H_{18}KaNS_2O_{10} = C_6H_{12}H_6 + SHKaO_4 + C_4H_5SN$$
Senföl.

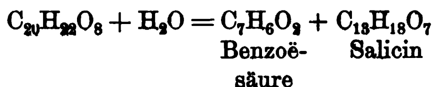
Die Spaltung der im schwarzen Senf vorhandenen Myronsäure wird durch das eiweissartige Ferment **Myrosin** bewirkt, welches, auch im weissen Senf enthalten, durch Fällen eines kalt bereiteten, bei möglichst niedriger Temperatur concentrirten, wässrigen Auszuges mit Alkohol erhalten werden kann.

Phloridzin $C_{21}H_{24}O_{10}$, in der Wurzelrinde unserer Obstbäume. Spaltung:



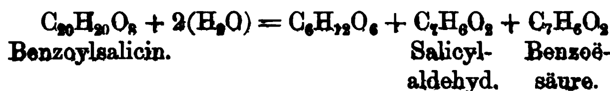
$$C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{14}O_5$$
Phloretin.

Populin $C_{20}H_{22}O_8$, in Rinde und Blättern der Zitterpappel u. a. A. Es zerfällt bei Einwirkung wasserabgebender Substanzen zunächst folgendermassen:



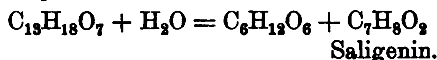
$$C_{20}H_{22}O_8 + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{13}H_{18}O_7$$
Benzoësäure — Salicin

und erst bei längerer Einwirkung geht die Spaltung des Salicins vor sich. Beim Lösen in kalter Salpetersäure entsteht **Benzoylsalicin**, welche bei der Behandlung mit verdünnten Säuren folgendermassen zersetzt wird:



$$C_{20}H_{20}O_8 + 2(H_2O) = C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O_2 + C_7H_6O_2$$
Benzoylsalicin. — Salicylaldehyd. — Benzoësäure.

Salicin $C_{13}H_{18}O_7$, in Weiden- und Pappelrinde, im Bibergeil u. A. Spaltung mit Fermenten:



$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2}$$

Man erhält es durch Digestion eines heiss bereiteten, wässrigen, concentrirten Weidenrindenauszuges mit Bleiglätte, Reinigen des Filtrats mit Thierkohle und Krystallisiren. Es bildet farblose, glänzende Krystalle, welche bitter schmecken, in Wasser und Weingeist löslich, in Aether unlöslich sind, durch conc. Schwefelsäure blutroth gelöst, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Saliretin zerlegt werden.

Antiarin (im Upas antjar), Convolvulin, Crocin, Daphnin, Frangulin, Gratiolin, Jalapin, Menyanthin, Ononin, Rhamnin u. v. A. sind aus Pflanzen dargestellt, nach denen sie benannt sind.

Diesen Süssstoffen anschliessen sich die Bitterstoffe, welche durch wasserentziehende Substanzen nicht in Zucker und andere Körper übergeführt werden. Eine grosse Anzahl dieser Verbindungen ist in einer preisgekrönten Abhandlung von Kromayer vor Jahren beschrieben worden; einzelne sind lange bekannt; medicinische Anwendung findet, ausser dem Koussin, in reiner Form keine. Auch diese Stoffe sind nach den Pflanzen benannt, aus denen sie abgeschieden werden können.

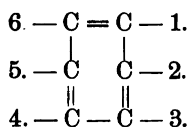
Koussin $C_{26}H_{22}O_5$. Zerkleinerte Koussoblüthen werden, unter Zusatz von Aetzkalk, mit Weingeist wiederholt ausgezogen, die Rückstände mit Wasser ausgekocht und die Filtrate vereinigt; nachdem der Weingeist abgezogen ist, wird der Rückstand mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag gesammelt und getrocknet. Es stellt ein gelbliches, krystallinisches Pulver vor, welches eigenthümlich lederartig riecht, kratzend schmeckt, in Wasser wenig, mehr in Weingeist, leicht in Aether und Alkalilösungen löslich ist. Conc. Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe. Es ist bei den Giften aufzubewahren.

Pikrotoxin $C_{12}H_{14}O_5$ in den Kokkelskörnern. Es wird erhalten nach der allgemeinen Methode, welche für Darstellung der Glucoside angegeben ist, in nadelförmigen, farblosen, bitter schmeckenden Krystallen, welche in Wasser und Weingeist, schwerer in Aether löslich sind. Die weingeistige Lösung ist optisch links wirksam; eine Lösung in verdünnter Natronlauge reducirt Fehlingsche Kupferlösung. Die wässrige Lösung wird durch die allgemeinen Reagentien für Alkaloide nicht gefällt, wohl aber durch Kaliumbichromat grün gefärbt; conc. Schwefelsäure löst es gelb, Kaliumbichromat führt die Lösung in grün über. Auf den thierischen Organismus wirkt es giftig.

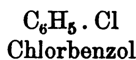
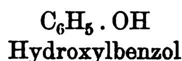
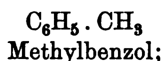
Ahsynthiin, Arnicin, Columbin, Cnicin, Cubebin, Dulcamarin, Helenin, Imperatorin, Lactucin, Lupulit, Quassiin, Taraxacin sind Bitterstoffe von officinellen Pflanzen.

Aromatische Verbindungen.

Eine grosse Gruppe von Körpern ist mit diesem Namen belegt, weil dieselben einen eigenthümlich prägnanten Geruch haben und häufig Bestandtheile der Gewürzöle sind. So wie sich die Fettkörper sämmtlich vom Methyl ableiten lassen, lassen sich die aromatischen Körper vom Benzol ableiten. Sie enthalten mindestens 6 C, welche, wie bereits früher angegeben, ringförmig unter einander verbunden sind, so dass 6 Verwandtschaftseinheiten wirksam bleiben, welche im Benzol durch 6 H abgesättigt sind. Zur graphischen Darstellung des Benzolringes bedient man sich folgender Figur:

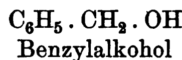
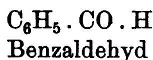
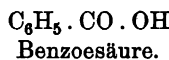


und bezeichnet zur Erklärung von Isomerien die einzelnen Kohlenstoffatome mit fortlaufenden Nummern. Der Wasserstoff kann sowohl durch einfache, als durch zusammengesetzte Radicale vertreten werden, z. B.

$C_6H_5 . Cl$	$C_6H_5 . OH$	$C_6H_5 . CH_3$
Chlorbenzol	Hydroxylbenzol	Methylbenzol;

gehören die Radicale den Fettkörpern an, so lassen sich auch hier (in der Seitenkette) alle diesen entsprechenden Substitutionen vollziehen:

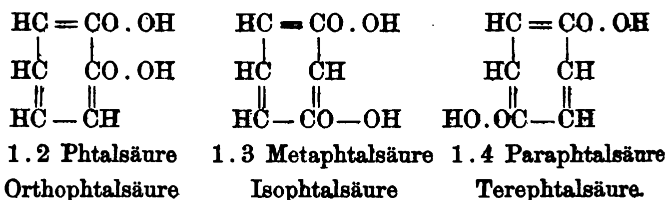




$C_6H_5 . CH_2 . OH$	$C_6H_5 . CO . H$	$C_6H_5 . CO . OH$
Benzylalkohol	Benzaldehyd	Benzoesäure.

Die aromatischen Verbindungen unterscheiden sich von den Fettkörpern vor Allem durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure; während letztere eingreifende Zersetzungen erfahren, unter Bildung von Aetherarten oder von Oxalsäure, gehen jene in Nitroverbindungen über, welche bei der Reduction in Amidoverbindungen verwandelt werden. Als Derivate von diesen sind die Azo- und Diazoverbindungen zu betrachten, welche bisher aus den entsprechenden Aminverbindungen der Fettkörper nicht zu erhalten waren.

Was die Ortsbestimmung der substituirbaren oder substituirten Wasserstoffatome im Benzolring anbelangt, so ist, wenn nur eins

derselben ersetzt ist, es gleichgültig, welchen Ort man dafür annimmt. Sind dagegen zwei Wasserstoffatome ersetzt, so kann der Ersatz an verschiedenen Orten angenommen werden, und man unterscheidet Orthoverbindungen, in welchen die Substitution von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen geschehen ist, Metaverbindungen, in welchen eine CH gruppe dazwischen liegt, und Paraverbindungen, in welchen zwei CH gruppen dazwischen liegen:



1.2 Phtalsäure Orthophtalsäure 1.3 Metaphtalsäure Isophtalsäure 1.4 Paraphtalsäure Terephtalsäure.

Sind noch mehr Wasserstoffatome, und noch dazu durch verschiedene Radicale ersetzt, so sind natürlich noch mehr Isomerien denkbar, zu deren Bezeichnung die Numerirung der Benzolwasserstoffe nothwendig erscheint.

Kohlenwasserstoffe.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, von denen die bekannten aus dem Steinkohlentheer dargestellt worden sind, bilden eine homologe Reihe. Das wichtigste Glied derselben ist das

Benzol C_6H_6.

Phenylwasserstoff.

Vorkommen: Im Steinkohlentheer.

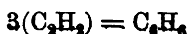
Gewinnung: Das, bei der Destillation des Steinkohlentheers übergehende, leichte, auf Wasser schwimmende Oel wird behufs Abscheidung von Basen nach einander mit verdünnter Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser behandelt und der fractionirten Destillation unterworfen. Das zwischen 80—85° Uebergehende wird auf —5° erkältet, gesammelt, wiederholt geschmolzen und erkältet, bis es bei 0° erstarrt und bei 80° constant siedet.

Nur theoretischen Werth hat die Gewinnung des Benzol durch Erhitzen von Benzoë- oder Phtalsäure mit Aetzkalk:



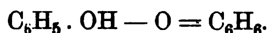
$$C_6H_5 . CO . OH + CaO = C_6H_6 + CaCO_3$$

die Umsetzung des Aethin beim Durchleiten durch glühende Röhren:



$$3(C_2H_2) = C_6H_6$$

oder die Behandlung des Phenylalkohols mit Sauerstoff entziehenden Substanzen:



$$C_6H_5 . OH - O = C_6H_6.$$

Eigenschaften: Wasserklare, lichtbrechende, entfernt nach bittern Mandeln riechende, brennbare Flüssigkeit, welche bei 0° erstarrt, bei 80° siedet; spec. Gew. 0,884 bei 15°. Das Benzol ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether, und löst selbst Fette, Oele, Harze, Kampfer, Phosphor, Schwefel, Jod, Caoutschouk und Alkaloide; in conc. H_2SO_4 löst es sich zu krystallisirender Benzolsulfonsäure:



$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5 . SO_3 . H + H_2O.$$

Das Benzol, wie alle übrigen aromatischen Kohlenwasserstoffe, kann Wasserstoffatome gegen Chlor, Brom und Jod austauschen. In den methylisirten Benzolen kann diese Substitution auch in einer Seitenkette erfolgen. Ausser den gechlorten Benzolen C_6H_5Cl, $C_6H_4Cl_2$, $C_6H_3Cl_3$ etc. existirt ein Chloradditionsproduct, das Benzolhexachlorid $C_6H_6Cl_6$. Die Chlorsubstitutionsproducte der methylisirten Benzole sind im Allgemeinen wenig bekannt.

Bei Einwirkung von Salpetersäure entsteht

Nitrobenzol $C_6H_5 . NO_2$.

Mirbanessenz.

Gewinnung: Das Mirbanöl wird erhalten durch Eintröpfeln von Benzol in warme, rauchende Salpetersäure, Verdünnen der Mischung mit Wasser, und Waschen des sich ölartig abscheidenden Nitrobenzol.



$$C_6H_6 + HNO_3 = H_2O + C_6H_5 . NO_2.$$

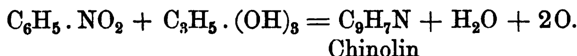
Eigenschaften: Gelbliche, nach Zimmt und bittern Mandeln riechende, lichtbrechende, brennbare Flüssigkeit, welche bei 3° erstarrt, bei 220° siedet; spec. Gew. 1,2. Es ist unlölich in Wasser löslich in Weingeist, Aether und Oelen. Bei der Behandlung mit reducirenden Substanzen geht es über in Phenylamin und wird auch als solches erkannt.

Beim Erhitzen mit Glycerin entsteht Chinolin:

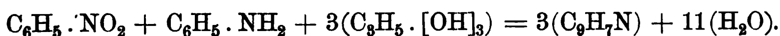


$$C_6H_5 . NO_2 + C_3H_5 . (OH)_3 = \underset{\text{Chinolin}}{C_9H_7N} + H_2O + 2O.$$

Besser unter Zusatz von Amidobenzol (siehe dort):

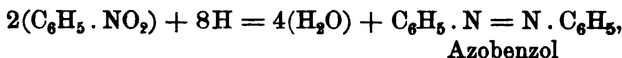


$$C_6H_5 . NO_2 + C_6H_5 . NH_2 + 3(C_3H_5 . [OH]_3) = 3(C_9H_7N) + 11(H_2O).$$



In derselben Weise sind auch aus den methylisirten Benzolen Nitrosubstitutionsproducte zu erhalten.

Bei der Reduction in alkalischer Lösung entsteht Azobenzol; daneben entsteht Azooxybenzol:

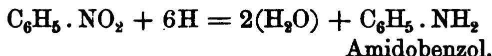


$$2(C_6H_5 . NO_2) + 8H = 4(H_2O) + C_6H_5 . N = N . C_6H_5,$$

Azobenzol

bei der Reduction in saurer Lösung entstehen

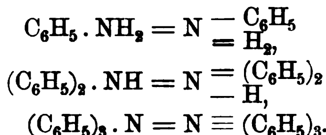
Amidoverbindungen:



$$C_6H_5 . NO_2 + 6H = 2(H_2O) + C_6H_5 . NH_2$$

Amidobenzol.

In den Amidoverbindungen sind ein bis drei Wasserstoffatome durch NH_2 ersetzt (Amido-, Diamido-, Triamidobenzol). Man unterscheidet, wie bei den Fettkörpern, Monamine, Diamine und Triamine und bei den ersteren wiederum primäre, secundäre und tertiäre Amine:

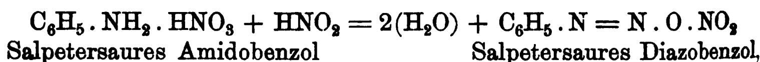


$$C_6H_5 . NH_2 = N \begin{smallmatrix} - C_6H_5 \\ = H_2, \end{smallmatrix}$$

$$(C_6H_5)_2 . NH = N \begin{smallmatrix} = (C_6H_5)_2 \\ - H, \end{smallmatrix}$$

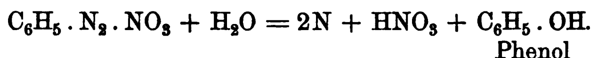
$$(C_6H_5)_3 . N = N \equiv (C_6H_5)_3.$$

Die primären Monamide werden durch salpetrige Säure in Diazoverbindungen übergeführt, welche beim Erwärmen mit Wasser in Phenole übergehen:



$$C_6H_5 . NH_2 . HNO_3 + HNO_2 = 2(H_2O) + C_6H_5 . N = N . O . NO_2$$

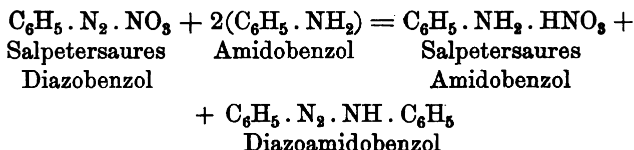
Salpetersaures Amidobenzol — Salpetersaures Diazobenzol,



$$C_6H_5 . N_2 . NO_3 + H_2O = 2N + HNO_3 + C_6H_5 . OH.$$

Phenol

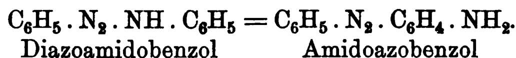
Die Salze der Diazoverbindungen verbinden sich mit primären und secundären Monaminen zu Diazoamidoverbindungen:



$$C_6H_5 . N_2 . NO_3 + 2(C_6H_5 . NH_2) = C_6H_5 . NH_2 . HNO_3 + C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_5$$

Salpetersaures Diazobenzol — Amidobenzol — Salpetersaures Amidobenzol — Diazoamidobenzol

welche sich unter gewissen Verhältnissen zu Amidoazoverbindungen umlagern:



$$C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_5 = C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NH_2.$$

Diazoamidobenzol — Amidoazobenzol

Diese Letzteren entstehen auch direct bei Einwirkung der tertiären Monamine auf Diazoverbindungen. — Alle diese genannten Verbindungen nebst ihren zahlreichen Derivaten spielen eine grosse

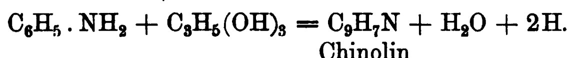
Rolle in der Theerfarbenindustrie. Der wichtigste Repräsentant dieser Gruppe ist das

Amidobenzol $C_6H_5 . NH_2$.

Anilin. Phenylamin.

Es wird fabrikmässig dargestellt durch Behandlung des Nitrobenzol mit Eisenfeile und Essigsäure oder Salzsäure und Destillation mit Aetzkalk oder Aetznatron.

Eigenschaften: Klare, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und stechendem Geschmack; Siedepunkt 184°, Erstarrungspunkt —8°, spec. Gew. 1,020 bei 15°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Oelen; diese Lösungen sind stark giftig. Mit Säuren werden gut krystallisirbare Salze gebildet. Toluidin- (Amid des Cressylalkohols) haltiges Anilin lässt bei der Behandlung mit Metallsalzen prächtige Farben entstehen; die Säure nimmt hierbei keinen Antheil, das Metall wird aber stets reducirt. Beim Erhitzen mit Mercuricumchlorid wird Anilinlösung roth gefärbt; wässrige Chlorkalklösung färbt solche Lösungen violett; Kaliumchromat und Schwefelsäure bewirkt eine blaue Färbung. Beim Erhitzen mit Glycerin entsteht Chinolin:



$$C_6H_5 . NH_2 + C_3H_5(OH)_3 = C_9H_7N + H_2O + 2H.$$

Chinolin

Wässrige Anilinsalzlösungen färben Cellulose (Fichtenholz) tief gelb. Dem Amidobenzol entsprechende Verbindungen sind auch aus den methylisirten Benzolen zu gewinnen (Amidotulol, Toluidin, Amidoxylol, Xylidin u. s. w.).

Bei entsprechender Behandlung können im Anilin Wasserstoffatome durch die Haloidmetalle, durch NO_2 und durch Alkoholradicale substituirt werden.

Toluol C_7H_8.

Methylbenzol.

Das Toluol kann betrachtet werden als methylisirtes Benzol $C_6H_5 . CH_3$. Es bildet eine dem Benzol ähnliche, bei 111° siedende, bei unter —20° erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,882, welche im Holz- und Steinkohlentheer enthalten ist, auch bei der trockenen Destillation einzelner Harze und Balsame gewonnen wird. Es liefert, wie alle Benzole, in welchen ein Wasserstoffatom durch das Radical eines den Fettkörpern angehörigen Alkohols ersetzt ist, bei der Oxydation Benzoesäure.



$$C_6H_5 . CH_3 + 3O = C_6H_5 . CO . OH + H_2O.$$

Xylol C_8H_{10}.

Dimethylbenzol. Aethylbenzol.

Das Aethylbenzol $C_6H_5 . C_2H_5$ liefert, wie das Methylbenzol, bei schwacher Oxydation Benzoesäure. — Ortho-, Meta- und Paraxylol, welche als Dimethylbenzole $C_6H_4(CH_3)_2$ zu betrachten sind, und welche sich sämmtlich im Steinkohlentheer vorfinden, liefern bei schwächerer Oxydation Alkoholbenzoesäure, bei stärkerer Oxydation Phtalsäure.

Cumol C_9H_{12}.

Isopropylbenzol.

Von den denkbaren Isomeren:

$C_6H_3(CH_3)$	$C_6H_4 \begin{matrix} -CH_3 \\ -C_2H_5 \end{matrix}$	$C_6H_5 . C_3H_7$
Trimethylbenzol	Methyl-Aethylbenzol	Propylbenzol

wird das Isopropylbenzol am meisten genannt. Es ist ebenfalls im Steinkohlentheeröl, in sehr geringen Mengen auch im Pensylvanischen Petroleum enthalten und entsteht beim Erhitzen der Cuminsäure mit Aetzkalk.

Cymol $C_{10}H_{14}$.

Methylpropylbenzol. Cymen.

Von den vielen denkbaren Isomeren ist das im Pflanzenreich vorkommende (im ätherischen Oel von Cuminum Cyminum, Thymus vulgaris, Monarda punctata, Myristica u. a. m.) Cymol $C_7H_4 \begin{matrix} -CH_3 \\ -C_3H_7 \end{matrix}$ welches auf mannigfache Weise künstlich darstellbar ist, am meisten bekannt. Es bildet eine aromatisch riechende, bei 175° siedende Flüssigkeit von 0,830 spc. Gew. bei 15° und kann erhalten werden durch Zersetzung des Cuminalkohols mittels Aetzkalium, durch Kochen von Cuminaldehyd (Cuminol) mit Zinkstaub, durch Erhitzen von Campfer mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid, durch Einwirkung von Jod auf Terpenthinöl u. a. m.

Von den aromatischen Kohlenwasserstoffen leiten sich zwei neben einander herlaufende isomere Gruppen ab, die Phenole und die aromatischen Alkohole, welche sich durch die Stellung der Hydroxylgruppe von einander unterscheiden. Während in den Phenolen die Hydroxylgruppen direct mit dem Kohlenstoffkern verbunden sind, befinden sich dieselben bei den aromatischen Alkoholen in der Seitenkette. Bei beiden unterscheidet man ein-, zwei-, drei- oder mehratomige Verbindungen. Nur die Letztgenannten bilden bei der Oxydation Aldehyde und Säuren mit gleichem

Kohlenstoffgehalt; die zweiatomigen Alkohole bilden, wie die gleichbezeichneten Fettkörper, bei der Oxydation Ketone. Zwischen beiden genannten Gruppen stehen die Alkoholphenole, welche sowohl am Kohlenstoffkerne, als wie in den Nebenketten Hydroxylgruppen besetzen.

Phenole.

Benzophenol $C_6H_5 . OH$.

Acidum carbolicum. Phenylalkohol. Oxybenzol.

Vorkommen: Im Holz- und Kohlentheer.

Gewinnung: Die Abscheidung der Carbolsäure beruht auf ihrer Eigenschaft, sich gegen Basen wie eine Säure zu verhalten und diese zu binden. Das bei der Destillation des Theeres zwischen 150—220° siedende schwere Steinkohlentheeröl (Kreosotöl), welches reich ist an kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffen, wird durch Fractioniren gereinigt, und hierbei das aufgefangen, was zwischen 180—200° übergeht (Acidum carbolicum crudum). Diese rohe Carbolsäure wird durch Behandeln mit Aetznatronlauge in Natriumcarbolat verwandelt. Diese Flüssigkeit wird unter Zusatz von Kalkmilch so lange erwärmt, bis sich der grösste Theil der fremden Kohlenwasserstoffe und Brandharze, in Gemeinschaft mit Kalk ausgeschieden hat; sodann wird die von diesen Stoffen getrennte Flüssigkeit mit Schwefelsäure zersetzt. Man wendete früher an Stelle des Kalkes Aetznatron an und zersetzte das Natriumcarbolat mit Salzsäure. Nachdem die Natriumsulfatlösung unten abgelassen, wird die Carbolsäure gereinigt. Es kann das theils geschehen durch wiederholte Verwandlung in Natriumsalz und Zersetzen desselben, unter steter Entfernung der sich dabei ausscheidenden theerartigen Verunreinigungen, theils durch Erhitzen mit Kaliumhypermanganat, oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Das letzte Destillat wird mit Chlornatrium entwässert, fractionirt destillirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. — Das bei 183° constant Siedende ist reine Carbolsäure.

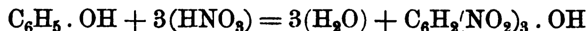
Eigenschaften: Die rohe Carbolsäure ist eine röthlich braune, stark empyreumatisch riechende Flüssigkeit, welche, bei einem Gehalt von 50 % reiner Carbolsäure, schwer in Wasser, wohl aber in Weingeist und heisser Aetznatronlauge löslich ist. Die reine Carbolsäure ist eine neutral reagirende, brennbare Masse von farblosen, in einandergefügten, nadelförmigen Krystallen, welche bei 35—44° schmilzt, bei 184° siedet. Es ist in 17—20 Th. kalten Wassers löslich. Bromwasser erzeugt in der Lösung einen weissen

flockigen Niederschlag. Es ist ferner löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, fetten Oelen und Glycerin (Unterschied von Kreosot). In Aetznatronlösung ist die Carbolsäure leicht löslich. Die wässrige Lösung wird durch neutrale Eisenchloridlösung violett gefärbt; Fichtenholz, mit Carbolsäurelösung und Salzsäure befeuchtet, nimmt im Sonnenlichte blaugrüne Färbung an; Carbolsäurelösung mit Mercurosumnitratlösung, welche Spuren von salpetriger Säure enthält, gekocht, wird intensiv roth gefärbt und verbreitet den Geruch von salicyliger Säure. — Durch Behandlung mit Chlor lassen sich Wasserstoffatome substituiren. Bei Einwirkung von starker Schwefelsäure entstehen Sulfonsäuren. Je nach der Dauer und Temperatur der Einwirkung tritt die Gruppe $SO_2.OH$ an verschiedenen Orten ein und bildet Ortho- oder Paraphenolsulfonsäure $C_6H_4 \begin{array}{l} -OH \\ -SO_2.OH \end{array}$ (1,4); von letzterer ist das Zinksalz officinell. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Zusatz von Oxalsäure entsteht Corallin (käufliche Rosolsäure); beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Phtalsäureanhydrid entsteht Phenolphtaleïn; beide Körper finden als Indicatoren in der Maasanalyse Verwendung. Bei Einwirkung von Salpetersäure werden Nitrophenole gebildet. Bei Austausch von Hydroxylwasserstoff gegen Alkalimetalle entstehen Phenylate. Reducirende Substanzen verwandeln die Carbolsäuse in Benzol. Bei Behandlung mit den Jodüren der fetten Alkoholradicale nebst Wasser entziehenden Substanzen werden Aether gebildet. Die quantitative Bestimmung der Carbolsäure geschieht durch Fällung der wässrigen Lösung mit überschüssigem Bromwasser; von dem gut ausgewaschenen, bei 80° getrockneten Tribromphenol ($C_6H_2Br_3.OH$) entsprechen 331 Theile 94 Theilen Carbolsäure. — Massanalytisch mit $^1/_{10}$ Normal-Bromlösung mit Jodkaliumstärkelösung als Indicator. Die Carbolsäure ist ein heftiges Gift und soll deshalb vorsichtig aufbewahrt werden.

Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

Pikrinsäure.

Gewinnung: Dieser Körper entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die meisten aromatischen Verbindungen, besonders auf Benzoë, Aloë, Indigo, Seide u. a. und wird fabrikmässig durch Behandeln des Phenols mit Salpetersäure gewonnen:



$$C_6H_5.OH + 3(HNO_3) = 3(H_2O) + C_6H_2(NO_2)_3.OH$$

Eigenschaften: Gelbe, glänzende Krystallblättchen, welche in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind, bitter schmecken, bei 117° schmelzen, durch Druck und Schlag verpuffen, mit Basen

Salze bilden, gelöst, thierische Stoffe ächt gelb, Pflanzenstoffe aber nur vorübergehend gelb färben, innerlich genommen, in grösseren Dosen, giftig wirken.



Kresol $C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{-CH_3}{-OH}$

Oxytoluol. Kresylalkohol. Toluphenol.

Von diesem einatomigen Phenol existiren drei Isomere, Ortho- (1,2), Meta- (1,3) und Para- (1,4) Kresol. Sie sind im schweren Steinkohlentheeröl enthalten. — Das Dinitrokresol $C_6H_2(NO_2)_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$ wird als Saffransurrogat benutzt.



Thymol $C_6H_3 \begin{matrix}-C_3H_7\\-CH_3\\-OH\end{matrix}$

Methylpropylphenol. Cymophenol.

Vorkommen: Im ätherischen Oel von Thymus vulgaris, von Ptychotis Ajowan, von Monarda punctata u. a.

Gewinnung: Das Oel der Früchte von Ptychotis Ajowan, mit Wasser destillirt, scheidet Thymol an der Oberfläche aus; das Stearopten der Monarda punctata ist reines Thymol; aus dem Thymianöl wird das Thymen ($C_{10}H_{16}$) bei 175—200° abdestillirt, der Rückstand wird mit Natronlauge geschüttelt, mit heissem Wasser behandelt; das oben aufschwimmende Thymen und Cymol ($C_{10}H_{14}$) wird abgehoben, die untere Schicht wird mit Salzsäure zersetzt; das Thymol tritt an die Oberfläche, wird gesammelt, entwässert, rectificirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Eigenschaften: Das Thymol bildet farblose, hexagonale Krystalle von aromatischem Geruch und Geschmack; spec. Gew. 1,028; es schmilzt bei 50°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, siedet bei 230°; es ist schwer löslich in Wasser (1:1200), leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Fetten und ätherischen Oelen, auch in heissem Glycerin. Die alkoholische Lösung des Thymols wird durch Eisenchlorid nicht getrübt. Conc. H_2SO_4 verwandelt das Thymol in krystallisirbare Thymolsulfonsäure. Er steht zum Cymen (Methylpropylbenzol) in demselben Verhältniss, wie das Phenol zum Benzol. — Das isomere Carvol, welches im ätherischen Oele von Carum Carvi, von Anetum graveolens, von Mentha crispa u. a. vorkommt, bildet eine bei 225° siedende, optisch rechts wirksame Flüssigkeit von aromatischem Geruch und Geschmack; specifisches Gewicht 0,958 bei 15°.

Dioxybenzol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} - OH \\ - OH \end{smallmatrix}$

Von diesem zweiatomigen Phenol existiren drei Isomere: das Brenzkatechin (Pyrocatechusäure), das Resorcin und das Hydrochinon, welche als Ortho- (1,2), Meta- (1,3) und Para- (1,4) Dioxybenzol zu betrachten sind.

Das Brenzkatechin ist in sehr geringen Mengen im wilden Wein, im Holzessig und in Kinosorten enthalten und wird bei der trockenen Destillation von Catechu, Kino, eisengrünenden Gerbsäuren erhalten, entsteht auch bei Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf Guajakharz, Benzoe und anderen Harzen. Es bildet (sublimirt) weisse glänzende Lamellen oder (krystallisirt) kurze Säulen, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 102°, siedet bei 245°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. — Beim Behandeln mit methylschwefelsaurem Kali und Aetzkali entsteht Brenzkatechin-Monomethyläther $C_4H_4 \begin{smallmatrix} - OCH_3 \\ - OH \end{smallmatrix}$ Guajakol. Kreosol (Homoguajakol) wird der Homobrenzcatechin-Monomethyläther $C_6H_3(CH_3) \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ OH \end{smallmatrix}$ genannt, welcher neben dem Guajakol im Buchenholzkreosot enthalten ist.

Das Resorcin entsteht beim Schmelzen von Weichharzen, Asafoetida, Galbanum, Ammoniakgummi u. a. mit Aetzkali und wird fabrikmässig durch Erhitzen von Benzoldisulfonsäure mit Aetznatron, Zersetzen der Schmelze mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether dargestellt. Es bildet farblose Tafeln, welche löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber unlöslich in Chloroform sind, bei 118° schmelzen, bei 276° sieden. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Das Hydrochinon entsteht bei trockener Destillation der Chinasäure, sowie durch Behandlung des Chinon mit schwefliger Säure. Das Chinon selbst ($C_6H_4O_2$) wird erhalten durch Oxydation des Amidobenzols mittels Schwefelsäure und Kaliumbichromates. Das Hydrochinon bildet in Wasser, Alkohol und Aether lösliche farblose Prismen, die bei 169° schmelzen, bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirbar sind.

Kreosot.

Vorkommen: Im Buchenholz- und Torftheer.

Gewinnung: Holztheer wird destillirt, das Destillat rectificirt, mit Wasser geschüttelt und das untersinkende Oel gesammelt; dieses wird mit Sodalösung geschüttelt und nochmals destillirt. Das

Destillat wird mit Kalilauge geschüttelt, die Lösung durch Schwefelsäure zersetzt, die sich abscheidenden Verunreinigungen werden entfernt, und dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis sich das abgeschiedene Kreosot vollständig in Kalilauge löst; sodann wird es nochmals rectificirt.

Eigenschaften: Das Kreosot besteht aus wechselnden Mengen Kreosol und Guajacol. Es bildet eine farblose, allmälig roth werdende, klare, lichtbrechende Flüssigkeit, welche eigenthümlich, nicht unangenehm riecht, in 100 Theilen kaltem, in 25 Theilen heissem Wasser, in Weingeist, Aether, Oelen und in Aetzkalilauge löslich, in Glycerin unlöslich ist (Unterschied von Carbolsäure) und bei 210° siedet. Spec. Gew. 1,03 — 1,08 bei 15°.

Die wässrige Lösung reducirt Silberlösung und wird durch verdünnte Eisenchloridlösung grün gefärbt, worauf sich alsbald graue Flocken abscheiden.

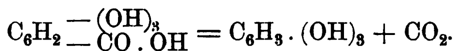
Prüfung auf Carbolsäure: Kreosot darf sich in Salmiakgeist nur sehr wenig lösen; die wässrige Lösung darf durch Eisenchloridflüssigkeit nicht blau gefärbt werden; mit $^1/_2$ Vol. Collodium vermischt, darf keine Gallertbildung eintreten.

Aufbewahrung: Vorsichtig, vom Licht entfernt, in gut verschlossenen Gefässen.

Pyrogallol $C_6H_3.(OH)_3$.

Acidum pyrogallicum.

Die Pyrogallussäure wird durch Sublimation der Gallussäure gewonnen:



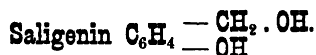
$$C_6H_2 \begin{cases} -(OH)_3 \\ -CO.OH \end{cases} = C_6H_3.(OH)_3 + CO_2.$$

Gallussäure

Eigenschaften: Farblose, glänzende, bitter schmeckende Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether (wenig) löslich sind, bei 115° schmelzen und bei weiterem Erhitzen unzersetzt sublimirbar sind. Die wässrige Lösung reagirt neutral, und wird durch Eisenchlorür blau, durch Chlorid roth gefärbt. Die Pyrogallussäure absorbirt bei Gegenwart von Alkalien leicht den Sauerstoff der Luft und wirkt auf Gold-, Silber- und Quecksilberlösungen reducirend. Durch Oxydation der in den höher siedenden Antheilen des Buchenholztheeres vorkommenden Aether dieses Phenols (dem Pyrogallussäure-Dimethyläther $C_6H_3 \begin{cases} -(OCH_3)_2 \\ -OH \end{cases}$, und dem Methylpyrogallussäure-Dimethyläther) wird die Eupittonsäure erhalten, deren Salze als Pittakal in der Färberei Anwendung finden.

Mit dem dreiatomigen Pyrogallol isomer ist das Phoroglucin welches beim Schmelzen verschiedener Harze (Drachenblut, Gummigutt, Kino u. s. w.) mit Aetzkalk entsteht und farblose, süssschmeckende Krystalle bildet.

Alkoholphenole.



Ortho-Oxybenzylalkohol.
Salicylalkohol.



Methyl-Paraoxybenzylalkohol.

Alkohole.



Dieser mit dem Kreosot isomere Alkohol kann sowohl aus der ihm entsprechenden Säure durch Reduction derselben mit Natriumamalgam:



$$C_7H_5O . OH + 4Na + 4(H_2O) = 4(NaHO) + H_2O + C_6H_5 . CH_2 . OH,$$

als auch aus dem entsprechenden Aldehyd durch Erhitzen desselben mit weingeistiger Kalilösung erhalten werden:

$$C_6H_5 . COH + KaOH = C_7H_5O . KaO + C_6H_5 . CH_2 . OH.$$

Der Benzylalkohol ist eine farblose, lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 207° siedet; spec. Gew. 1,00 bei 15°. Salpetersäure verwandelt ihn in Aldehyd; stärkere Oxydationsmittel (Chromsäure) führen ihn in Benzoësäure über. Wasserentziehende Körper zersetzen ihn in Benzoësäure, Toluol und Wasser. Bei der Behandlung mit Salzsäuregas entsteht Benzylchlorür, beim Erhitzen mit schwachen Säuren entstehen zusammengesetzte Aether.



geht bei der Oxydation in Aldehyd und Säure über.



wird erhalten durch Reduction des Zimmtalkohols.



Cuminalkohol $C_6H_4 \begin{matrix} -C_3H_7 \\ -CH_2.OH \end{matrix}$

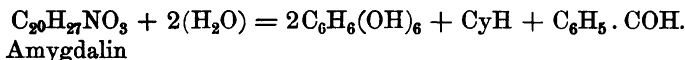
wird erhalten durch Oxydation des Cuminaldehyds (Cuminols).

Aldehyde.

Benzaldehyd $C_6H_5.COH$.

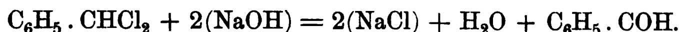
Vorkommen: Im Bittermandelöl.

Gewinnung: Der reine Benzaldehyd kann aus dem Bittermandelöl erhalten werden. Er entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Benzylalkohol, bei der Behandlung des Benzoylchlorür mit Wasserstoffkupfer, des Benzoylcyanür mit Wasserstoff in statu nascendi, beim Glühen von Calciumbenzoat und Formiat, bei der trockenen Destillation des Zuckers, bei der Oxydation der Glieder der Zimmtalkoholgruppe etc. — Zur Gewinnung des Bittermandelöls werden die, vom fetten Oel befreiten, zerstossenen Mandeln mit Wasser macerirt und der Destillation unterworfen. Während der Maceration geht die Spaltung des in den Mandeln enthaltenen Amygdalin, unter Einwirkung des Emulsins, vor sich:



$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_3} + 2(H_2O) = 2C_6H_6(OH)_6 + CyH + C_6H_5.COH.$$

Das wässrige Destillat, welches das Oel theils gelöst, theils am Boden ausgeschieden enthält, wird vom letzteren getrennt; das im Wasser gelöste kann, nach geschehener Sättigung des Wassers mit Kochsalz durch Destillation aus demselben erhalten werden. Das so gewonnene, blausäurehaltige Oel wird mit einer conc. Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, um die Blausäure zu entfernen; die hierbei sich abscheidende Krystallmasse wird gesammelt, mit Weingeist abgewaschen, in wenig Wasser gelöst und mit Soda zersetzt; der abgeschiedene Benzaldehyd wird über Chlorcalcium rectificirt. Fabrikmässig wird derselbe aus dem Toluol gewonnen. Dasselbe wird durch Chloriren in Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ verwandelt, letzteres durch Kochen mit Bleiacetat unter Einwirkung von Kohlensäure in Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ übergeführt und dieses durch Kochen mit Aetznatron in Benzaldehyd verwandelt:



$$C_6H_5.CHCl_2 + 2(NaOH) = 2(NaCl) + H_2O + C_6H_5.COH.$$

Eigenschaften: Farblose, lichtbrechende, angenehm riechende, nicht giftige Flüssigkeit, welche bei 180° siedet, in 300 Theilen Wasser, in jeder Menge Weingeist und Aether löslich ist; spec.

Gew. 1,06 bei 15°. Durch oxydirende Substanzen — schon durch den Sauerstoff der Luft bei Lichtzutritt — wird der Aldehyd in Benzoësäure verwandelt; dampfförmig durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt er in Benzol und Kohlenoxydgas; rauchende Salpetersäure verwandelt ihn in Nitrobenzaldehyd $C_6H_4 \begin{matrix} -COH \\ -NO_2 \end{matrix}$; Ammoniak verwandelt ihn in Hydrobenzamid; Säuren reduciren letzteres wieder zu Ammoniak und Benzoësäure; Kalilauge hingegen verwandelt es in das isomere Amarin, eine stark giftige Base ($C_{21}H_{18}N_2$).

Prüfung des Bittermandelöls auf Nitrobenzol: einer mit Alkohol verdünnten Probe des Oels werden einige feine Stäubchen Zinn und etwas Salzsäure zugesetzt; beim Erwärmen der Mischung findet bei Gegenwart von Nitrobenzol Anilinbildung statt und können mit einigen Tropfen der Flüssigkeit die bezüglichen Anilinreactionen direct angestellt werden;

„ auf Chloroform: man verbindet zwei Reagensgläschen durch ein spitzwinklig gebogenes Glasrohr mit einander; eins, in welches einige Gramm des fraglichen Bittermandelöls gegossen ist, wird in ein Gefäss mit Wasser gestellt, welches in's Sieden gebracht wird; das andere wird in ein Gefäss gestellt, welches eine Kältemischung enthält — das Chloroform destillirt über;

„ auf andere Oele: spec. Gewicht.

Aufbewahrung: In kleinen, gut verschlossenen Flaschen, vom Licht entfernt, bei den directen Giften.

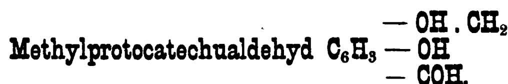
Ortho-Oxybenzaldehyd $C_6H_4 \begin{matrix} -OH \\ -COH \end{matrix}$ (1, 2).

Salicylaldehyd. Salicylige Säure.

Frei in den Blüthen gewisser Spiräen, und kann sowohl aus dem Spiräalöl durch Sättigen desselben mit Kalilösung, Abdestilliren der flüchtigen Theile und Zersetzen des Rückstandes mit Phosphorsäure, oder durch Oxydation des Salicin erhalten werden. Es bildet eine farblose, wie Spiräaöl riechende, brennbare Flüssigkeit, welche bei —20° krystallisirt, bei 196° siedet, in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist und sich gegen Basen wie eine Säure verhält. Die wässrige Salicylaldehydlösung wird durch Eisenchlorid violett, durch Kalilauge gelb gefärbt. Der Salicylaldehyd wird durch Oxydation in Salicylsäure, durch Reduction in Saligenin verwandelt.

Dioxybenzaldehyd $C_6H_3 \begin{matrix} =(OH)_2 \\ -COH. \end{matrix}$

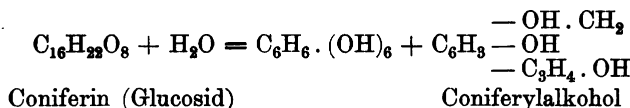
Protocatechualdehyd.



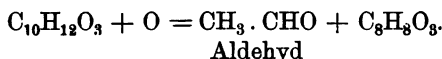
Methylprotocatechualdehyd $C_6H_3 \begin{matrix} -OH.CH_2 \\ -OH \\ -COH. \end{matrix}$

Vanillin.

Das Vanillin findet sich als natürlicher Bestandtheil in der Vanille und krystallisirt derselben bei längerer Aufbewahrung aus. Künstlich wird es aus dem im Cambialsaft der Coniferen vorkommenden Coniferin oder aus dem im ätherischen Gewürznelkenöl vorkommenden Eugenol erhalten. — Das Coniferin spaltet sich bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker und Coniferylalkohol, und letzterer wird zu Vanillin oxydirt:



$$\underset{\text{Coniferin (Glucosid)}}{C_{16}H_{22}O_8} + H_2O = C_6H_6.(OH)_6 + \underset{\text{Coniferylalkohol}}{C_6H_3 \begin{matrix} -OH.CH_2 \\ -OH \\ -C_3H_4.OH \end{matrix}}$$



$$C_{10}H_{12}O_3 + O = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} + C_8H_8O_3.$$

Bei der Darstellung aus Nelkenöl wird folgendermassen verfahren: das Nelkenöl wird mit dem dreifachen Volumen Aether gemischt und die Flüssigkeit mit sehr verdünnter wässriger Kalilauge geschüttelt. Die alkalische Lösung von gebildetem Eugenol wird vom Oele getrennt, angesäuert und mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers aus der getrennten Schicht behandelt man das Eugenol mit wasserfreier Essigsäure. Das entstandene Aceto-Eugenol oxydirt man mit einer warmen schwachen Lösung von Kaliumhypermanganat, filtrirt das Product, macht es leicht alkalisch, concentrirt, säuert an und schüttelt mit Aether, um das Vanillin auszuziehen. Das Vanillin bildet kleine, gracile Krystalle von vanilleartigem Geruch und Geschmack, welche in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind, bei 80° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Das Vanillin wird durch



Oxydationsmittel in Vanillasäure $C_6H_3 \begin{matrix} -OH.CH_2 \\ -OH \\ -CO.OH \end{matrix}$, durch Reduc-



tionsmittel in Vanillinalkohol $C_6H_3 \begin{matrix} -OH.CH_2 \\ -OH \\ -CH_2.OH \end{matrix}$, beide gut krystallisirbare Verbindungen, verwandelt.



Tolylaldehyd $C_6H_4 \begin{matrix} - CH_3 \\ - COH. \end{matrix}$

Pharmaceutisch unwichtig.



Cuminaldehyd $C_6H_4 \begin{matrix} - C_3H_7 \\ - COH. \end{matrix}$

Cuminol.

Im ätherischen Oele von Cuminum cyminum, aus welchem es in derselben Weise gewonnen werden kann, wie der Benzaldehyd aus dem Bittermandelöl. Er geht bei der Behandlung mit schwächeren Oxydationsmitteln über in Cuminsäure $C_6H_4 \begin{matrix} - C_3H_7 \\ - CO.OH \end{matrix}$, bei der Behandlung mit stärkeren Oxydationsmitteln aber geht er über in Terephtalsäure $C_6H_4(CO.OH)_2$.

Einbasische Säuren.



Benzoesäure $C_6H_5 - CO.OH.$

Acidum benzoicum. Phenylameisensäure.

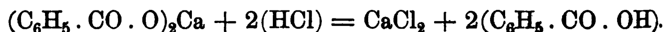
Vorkommen: In vielen Harzen, Balsamen und ätherischen Oelen, (Benzoë, Storax, Drachenblut, Botanibayharz, Perubalsam, Mecca- und Tolubalsam, Zimmtöl, Bergamottöl) in einzelnen Vegetabilien (Alant- und Pimpinellwurzel, Anthoxanthum-, Asperula-, Melilotusarten), im Bibergeil und in thierischen Exsudaten.

Gewinnung: Die Benzoësäure entsteht durch Oxydation des Benzaldehydes, der Zimmtsäure, der Proteinkörper; ferner beim Erhitzen der Phtalsäure mit Kalk, beim Kochen der Hippursäure mit Säuren oder Basen, bei der trockenen Destillation der Chinasäure u.a.m.

Die officinelle Säure wird durch Sublimation der gepulverten und getrockneten, zimmtsäurefreien Siam-Benzoë gewonnen. — Eine krystallisirte (früher ebenfalls officinelle) Säure kann durch Behandlung der Benzoë mit Kalkmilch und Zersetzen des Calciumbenzoats mit Salzsäure gewonnen werden; anstatt des Aetzkalks kann auch Soda zur Bindung der Benzoësäure verwendet werden. Die so abgeschiedene Säure wird durch Kochen mit Salpetersäure, oder durch Behandeln mit Thierkohle gereinigt. —

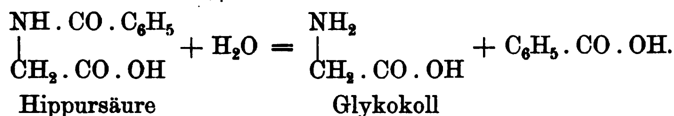


$$2(C_6H_5.CO.OH) + Ca(OH)_2 = (C_6H_5.CO.O)_2Ca + 2(H_2O),$$



$$(C_6H_5.CO.O)_2Ca + 2(HCl) = CaCl_2 + 2(C_6H_5.CO.OH).$$

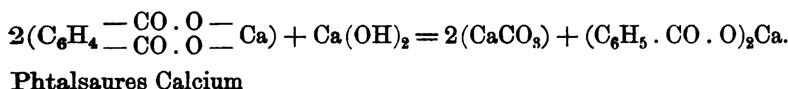
Fabrikmässig wird die Benzoësäure dargestellt durch Kochen der Hippursäure mit Salzsäure und Reinigung der gewonnenen Säure, wie eben angegeben:



$$\begin{matrix} NH\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \\ | \\ CH_2\,.\,CO\,.\,OH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CH_2\,.\,CO\,.\,OH \end{matrix} + C_6H_5\,.\,CO\,.\,OH.$$

Hippursäure Glykokoll

Oder, Phtalsäure, durch Oxydation des Naphtalin gebildet, wird mit Aetzkalk geglüht, und das gebildete Calciumbenzoat mit Salzsäure zersetzt:



$$2(C_6H_4 \begin{matrix} -CO\,.\,O- \\ -CO\,.\,O- \end{matrix} Ca) + Ca(OH)_2 = 2(CaCO_3) + (C_6H_5\,.\,CO\,.\,O)_2Ca.$$

Phtalsaures Calcium

Eigenschaften: Die reine Benzoësäure krystallisirt in rein weissen, biegsamen Blättchen, welche geruchlos sind, säuerlich scharf schmecken. Die officinelle, sublimirte Säure bildet seidenglänzende, weissliche Nadeln, welche später gelblich werden, und einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch von anhängendem ätherischem Oele besitzen, dem die Wirksamkeit dieses Präparates zugeschrieben wird. Die aus Hippursäure bereitete Benzoësäure hat einen unangenehmen Beigeruch nach Harn, welcher auch nicht völlig zu entfernen ist durch Sublimation dieser Säure mit etwas Benzoëharz oder sublimirter Säure. Die aus Sumatrabenzoë bereitete Säure enthält Zimmtsäure. — Die Benzoësäure ist löslich in 400 Theilen kaltem, in 20 Theilen kochendem Wasser, in Weingeist, Aether, Terpenthinöl und Salmiakgeist. Sie schmilzt bei 120°, siedet bei 250°, verbrennt mit russiger Flamme und ist vollständig flüchtig; ihre Dämpfe reizen zum Husten. Dampfförmig durch glühende Röhren geleitet, zerfällt sie in Benzin und Kohlensäure; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Nitrobenzoësäure; mit Schwefelsäure entsteht Sulfobenzoësäure; beim Einwirken von Chlor entsteht Chlorbenzoësäure; bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid entsteht Benzoylchlorür. Bei Einwirkung von Salzsäuregas auf ätherische Benzoësäurelösungen entstehen zusammengesetzte Aether. Benzoësäuresalze werden aus neutraler Lösung durch Bleiacetat, Ferricumchlorid und Silbernitratlösungen gefällt. — Verschluckte Benzoësäure wird durch den Harn theils als Hippursäure, theils als Bernsteinsäure wieder ausgeschieden.

Prüfung auf Zimmtsäure: mit gleichen Theilen MnO_4Ka_2 und 10 Theilen Wasser in leicht verschlossenen Probirröhrchen

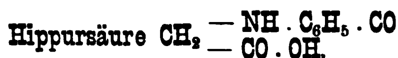
einige Zeit gelinde erwärmt, darf beim Oeffnen des Stöpsels nach dem Erkalten kein Bittermandelölgeruch zu beobachten sein; 0,1 g der Säure in 5 cc kochendem Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit 16 Tropfen Chamäleonlösung (1:200) versetzt, muss nach 8 Stunden farblos erscheinen;

Prüfung auf Hippursäure: beim Erhitzen mit Natronkalk darf Ammoniak nicht entwickelt werden;

„ auf organische Säuren überhaupt, Zucker: die Säure muss in kalter Schwefelsäure farblos löslich sein; unter keinen Umständen darf Schwärzung stattfinden;

„ auf allgemeine Verunreinigungen: völlige Löslichkeit in den oben angeführten Medien und völlige Flüchtigkeit beim Erhitzen auf Platinblech.

Aufbewahrung: Vor Licht geschützt, in gut verschlossenen Gläsern.



Hippursäure $CH_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{-NH . C_6H_5 . CO}{-CO . OH.}$

Benzoylglycokoll.

Vorkommen: Im Harn der Herbivoren, besonders nach angestrengter Arbeit, theils frei, theils an Basen gebunden.

Gewinnung: Frischer Pferdeharn wird schnell eingedampft, mit Weingeist ausgezogen und, nach Abdestillation desselben, mit Salzsäure gefällt, oder Harn wird mit Kuhmilch eingekocht auf ein Achtel Volum und mit Salzsäure zersetzt, oder Harn wird mit dem doppelten Volum Salzsäure vermischt und der Ruhe überlassen — nach 24 Stunden scheidet Hippursäure in schönen Krystallen aus. Die auf eine oder andere Art gewonnene Säure wird in Natronlauge gelöst, mit oxydirenden Substanzen (Kaliumhypermanganat) behandelt und wieder mit Salzsäure ausgefällt oder durch Behandeln mit Thierkohle und durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie ist sonst noch zu erhalten bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycokoll, auch durch Erhitzen von Benzamid mit Monochloressigsäure.

Eigenschaften: Weisse, geruchlose, rhombische Säulen oder Nadeln, welche in heissem Wasser und in Weingeist leicht, in Aether schwer löslich sind, bei mässiger Hitze schmelzen, bei 240° sieden und sich zersetzen. Fermente, Alkalien und Säuren bewirken Umbildung in Benzoësäure; bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Kohlensäure, Benzoësäure und Ammoniak; Salzsäure bildet Chlorhippursäure; Schwefelsäure Sulfohippursäure.



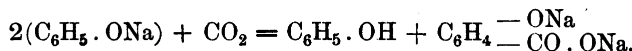
Orthoxybenzoesäure $C_6H_4 \begin{matrix} -OH \\ -CO.OH \end{matrix}$ (1, 2).

Salicylsäure. Acidum salicylicum.

Vorkommen: In den Blüthen der Spiraea ulmaria, als Salicylsäure-Methyläther im Oel der Gaultheria procumbens und der Andromeda Leschenaultii.

Darstellung: Durch Zersetzen des Gaultheriaöls mit Kalilauge und Zersetzen des salicylsauren Kalium mit Salzsäure.

Oder, nach Kolbe: Rohe Natronlauge wird mit geschmolzener reiner Carbolsäure gesättigt und in eisernen Schalen zur Trockne eingedampft. Das Natriumphenylat wird in Retorten auf 220—250° erhitzt und in die Masse ununterbrochen Kohlensäure eingeleitet, bis Carbolsäure nicht mehr überdestillirt; der Rückstand, basisch salicylsaures Natrium, wird mit Salzsäure zersetzt und durch Umkrystallisation, Sublimation oder Dialyse gereinigt.



$$2(C_6H_5.ONa) + CO_2 = C_6H_5.OH + C_6H_4 \begin{matrix} -ONa \\ -CO.ONa. \end{matrix}$$

Eigenschaften: Die Salicylsäure ist eine einbasische, aber zweiatomige Säure, d. h. sie enthält eine Carboxylgruppe und zwei Hydroxylgruppen, in welchen beiden Wasserstoff durch Metalle substituirt werden kann; sie vermag daher auch neutrale und basische Salze zu liefern. Sie bildet farblose, vierseitige Säulen (aus Weingeist) oder Nadeln (aus Wasser auskrystallisirt), welche bei 159° schmelzen, vorsichtig erhitzt, sublimiren, schnell erhitzt, in Kohlensäure und Carbolsäure zerfallen, in 20 Th. kochendem, in 500 Th. heissem Wasser, in Weingeist, Aether, Chloroform, Fetten und ätherischen Oelen, auch in warmem Glycerin löslich sind. Bei Zusatz von Glycerin, phosphor-, bor- und schwefligsauren Salzen vermag Wasser grössere Mengen zu lösen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. — Chlor, Brom und Jod können Wasserstoffatome substituiren (Mono-Bi-Tribromsalicylsäure); conc. Salpetersäure bildet Nitrosalicylsäure; beim Erwärmen wird Pikrinsäure gebildet.

Prüfung auf harzartige Körper, fremde organische Säuren, Zucker: die Säure muss sich in dem sechsfachen Gewicht kalter Schwefelsäure farblos lösen;

„ auf Carbolsäure: übersättigt man die Säure mit Sodalösung und schüttelt mit Aether, so darf dieser, abgehoben, beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen;

Prüfung auf Reinheit: der beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung verbleibende Rückstand muss vollkommen weiss sein.

Die Isomeren Meta- und Paraoxybenzoësäure sollen nicht antiseptisch wirken; ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefällt. — Von Derivaten verdient die Methylparaoxybenzoësäure,



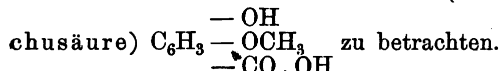
Anissäure $C_6H_4 \begin{matrix} - OCH_3 \\ - CO.OH \end{matrix}$

Erwähnung, welche bei Oxydation des Anisaldehydes (Anethol) entsteht und welcher auch ein Alkohol (fester Körper, bei 23° schmelzende, bei 250° sublimirende Nadeln) entspricht.



Dioxybenzoësäure $C_6H_3 \begin{matrix} - (OH)_2 \\ - CO.OH. \end{matrix}$

Von dieser einbasischen, aber dreiatomigen Säure sind sechs Isomere denkbar und vier davon thatsächlich bekannt. Als ein Derivat hiervon ist die Vanillasäure (S. 349) (Methylprotocatechusäure)



chusäure) $C_6H_3 \begin{matrix} - OH \\ - OCH_3 \\ - CO.OH \end{matrix}$ zu betrachten.



Trioxybenzoësäure $C_6H_2 \begin{matrix} - (OH)_3 \\ - CO.OH \end{matrix}, H_2O.$

Gallussäure. Acidum gallicum.

Die Gallussäure ist eine einbasische, vieratomige Säure, welche eine Reihe sehr unbeständiger Salze bildet. Sie ist ein Spaltungsproduct des Tannin, welches durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder durch Gährung aus demselben gewonnen werden kann. Seideglänzende Blättchen oder Nadeln, welche in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind, bei 183° schmelzen, höher erhitzt in Kohlensäure und Pyrogallussäure zerfallen:



$$C_7H_6O_5 = CO_2 + C_6H_5O_3.$$

Ihre Lösungen fällen die Leim- und Alkaloidlösungen nicht; Eisenoxydlösungen werden vorübergehend blau gefällt, Salpetersäure führt die Gallussäure in Oxalsäure über.

Zweibasisch ist die



Phtalsäure $C_6H_4 = (CO.OH)_2$

durch Kochen des Naphtalin mit Salpetersäure zu erhalten. Durchsichtige, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Tafeln, welche

beim Erhitzen mit starken Basen in Kohlensäure und Benzol zerfallen. — Mit dieser Säure isomer ist die Isophtalsäure und die Terephtalsäure, welche durch Oxydation des Terpenthinöls mit verdünnter Salpetersäure erhalten werden kann.

Gerbsäuren,

wirkliche Säuren, welche mit Basen Salze bilden, sauer reagiren, adstringirend schmecken, Proteïnsubstanzen, Alkaloide und Metalloxyde aus ihren Lösungen fällen und mit thierischer Haut Leder bilden.

Man unterscheidet nach ihrem Verhalten zu Eisenoxydsalzlösungen eisenbläuende und eisengrünende Gerbsäuren; erstere liefern bei der trockenen Destillation Pyrogallussäure; letztere Brenzcatechin.

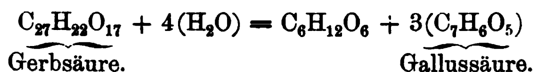
Acidum tannicum.

Galläpfelgerbsäure. Tannin.

Vorkommen: Levantinische Galläpfel sind krankhafte Auswüchse der Blätter der Quercus infectoria, welche durch Verwundung derselben mit dem Legestachel der Gallwespe hervorgerufen sind; in derselben Weise ist die Bildung der chinesischen Galläpfel (aus Rhus semialata durch Aphis chinensis), sowie die Bildung der Knoppern (aus den Kelchen der Quercus Aegilops durch eine Cynipsart) vor sich gegangen. In allen diesen Galläpfeln, wie auch in den deutschen, ist Tannin enthalten.

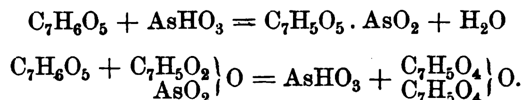
Gewinnung: Die beiden letzten Ausgaben der Preuss. Pharmacopöe enthielten gute Vorschriften zur Gewinnung des Tannin. Die 6. Ausgabe liess grobes Galläpfelpulver im Verdrängungstrichter mit Aether ausziehen, dem 0,1 Theil Wasser beigemischt war, nach 24 Stunden ablaufen, die Operation wiederholen und, nach Vereinigung der abgelaufenen Flüssigkeit, die ätherische, gallussäure- und farbstoffhaltige Schicht abheben und die wässrige, tanninhaltige zur Trockne eindampfen. Diese Vorschrift lässt sich dahin verbessern, dass man den Wasserzusatz um die Hälfte erhöht, und, zur Verdünnung des abfliessenden Liquidums, noch mit Weingeist (0,2 vom Wasser) versetzt, sodann nicht 24 Stunden, sondern das erste Mal mindestens 48 Stunden maceriren lässt. Die 7. Ausgabe liess 8 Theile feines Galläpfelpulver mit einer Mischung von 12 Theilen Aether und 3 Theilen Weingeist, in einem Zeitraume von vier Tagen zweimal deplaciren, die vereinigten Flüssigkeiten mit 0,33 Theilen Wasser wiederholt durchschütteln, nach jedesmaliger Entfernung der oberen, ätherischen Schicht, und schliesslich die vereinigten filtrirten, wässrigen Flüssigkeiten zur Trockne eindampfen.

Eigenschaften: Die Gerbsäure ist bisher für ein Glycosid gehalten worden. Ihre Zersetzung bei der Behandlung mit Fermenten oder verdünnten Säuren sollte, nach Strecker[1]), folgendermassen geschehen:



$$\underbrace{C_{27}H_{22}O_{17}}_{\text{Gerbsäure.}} + 4(H_2O) = C_6H_{12}O_6 + 3\underbrace{(C_7H_6O_5)}_{\text{Gallussäure.}}$$

Nach den Untersuchungen von Schiff wäre die Gerbsäure jedoch nicht das Glycosid der Gallussäure; er hat vielmehr eine reine Gerbsäure, durch Behandlung der Gallussäure mit Phosphoroxychlorid, auch mit Arsensäure, dargestellt, welche bei der Behandlung mit verdünnten Säuren keinen Zucker, sondern ausschliesslich Gallussäure giebt, und giebt für die Bildung dieser reinen Gerbsäure folgendes Schema:



$$C_7H_6O_5 + AsHO_3 = C_7H_5O_5 . AsO_2 + H_2O$$

$$C_7H_6O_5 + \left.\begin{matrix} C_7H_5O_2 \\ AsO_2 \end{matrix}\right\} O = AsHO_3 + \left.\begin{matrix} C_7H_5O_4 \\ C_7H_5O_4 \end{matrix}\right\} O.$$

Hiernach würde die reine Gerbsäure das erste Anhydrid aus 2 Mol. Gallussäure sein,



$$2(C_7H_6O_5) - H_2O = C_{14}H_{10}O_9,$$

welchem also vorstehende Formel gebührte, und welches er Digallussäure nennt. Sonach würde das rohe Tannin vielleicht das Glycosid der Digallussäure sein, vielleicht aber auch nur ein Gemenge von Digallussäure und Zucker, und es müsste das wirkliche Glycosid der Digallussäure als hypothetisch und, in steter Zersetzung schon im Pflanzenleibe begriffen, angenommen werden.

Das Tannin bildet, zerrieben, ein weiss gelbliches Pulver, welches, völlig rein, geruchlos ist, erhitzt, ohne Rückstand verbrennt, leicht in Wasser, schwerer in starkem Weingeist, und sehr wenig in reinem Aether löslich, leicht löslich aber in Aether ist, welcher einige Procent Wasser enthält.

Die wässrige Lösung nimmt bei Luftzutritt Sauerstoff auf, entbindet Kohlensäure, während Gallussäure entsteht; dieselbe Veränderung erleidet Tannin, welches an feuchten Orten aufbewahrt wird, wenn auch in minderem Grade:



$$C_{27}H_{22}O_{17} + 6(O_2) = 3(C_7H_6O_5) + 2(H_2O) + 6(CO_2).$$

Wässrige Tanninlösung wird durch Mineralsäuren, durch Alkalisalze (nicht durch Salpeter und Glaubersalz), ferner durch Chlor-

natrium, Natriumacetat u. a. gefällt; Brechweinstein fällt gerbsaures Antimonoxyd. Stärke, Leim, Eiweiss, Alkaloide werden aus ihren Lösungen gefällt; Eisenoxydlösung wird blau (schwarz) gefällt; Niederschläge (Tannate) entstehen mit fast allen Schwermetalloxydsalzlösungen.

Beim Kochen mit Alkalien entsteht, wie beim Kochen mit verdünnten Säuren, Gallussäure; Zucker wird als Huminsubstanz abgeschieden. Bei der Sublimation entsteht Pyrogallussäure unter Entweichen von Kohlensäure, zurück bleibt Gallhuminsäure.

Prüfung auf Verunreinigungen: eine wässrige Tanninlösung (1 : 5), welche mit gleichem Volumen Weingeist vermischt ist, darf auch auf Zusatz von Aether kaum merklich getrübt werden.

Die Prüfung gerbsäurehaltiger Substanzen, event. deren Auszüge, auf ihren Gehalt kann nach mehreren Methoden erfolgen.

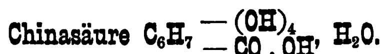
Nach Müller: 1 Theil Leim wird in 32 Theilen Wasser gelöst, der Lösung 0,25 Theile Alaun zugesetzt; man versucht an einer Gerbsäurelösung von bekanntem Gehalt die Fällungsstärke der Leimlösung und verwendet sie sodann titrimetrisch.

Nach Gerhardt: 2,6 Gramm Brechweinstein werden zu 1 Liter gelöst, unter Zusatz einer Spur Chlorammonium; von dieser Lösung entspricht je 1 cc = 0,005 Gerbsäure.

Nach Hammer: Man bestimmt das spec. Gew. einer gerbsäurehaltigen Flüssigkeit, fällt die Gerbsäure mit thierischer Haut aus, und bestimmt wieder; die Differenz + 1 ergiebt das spec. Gew. der reinen Gerbsäurelösung, welches nun mit ausgerechneten Tabellen welche die Beziehung zwischen Gerbsäuregehalt und spec. Gew. angeben (Journ. f. pract. Chem. 81. 159), verglichen wird. Dieser Methode ist, nach Fresenius, allen anderen der Vorzug zu geben.

Nach Persoz: 8,0 Gramm Chlorzink werden unter Zusatz von 2,0 Gramm Chlorammonium zu 1 Liter gelöst; das Volumen des aus fraglicher Lösung gefällten Tannin wird mit dem aus einer Lösung von bekanntem Gehalt gleichzeitig gefällten (nach 24 Stunden in graduirten Gläsern) verglichen.

Eine grosse Anzahl von Stoffen, welche theils medicinische, theils diätetische, theils technische Anwendung findet, enthält Gerbsäure, die jedoch, je nach ihrer Abstammung mehr oder weniger von einander abweicht. Reich an Gerbsäure sind folgende Körper: Catechu, Kino, Rad. Ratanhiae, Rad. Tormentillae, Rad. Serpentariae; wesentlicher Bestandtheil ist die Gerbsäure für verschiedene Rinden: Cort. Quercus, Cort. Salicis, Cort. Ulmi; ferner in kleineren Mengen in Chinarinden, im Kaffee und im Thee.



Chinasäure $C_6H_7 \genfrac{}{}{0pt}{}{-(OH)_4}{-CO.OH}$, H_2O.

In der Chinarinde, den Kaffeebohnen, und wahrscheinlich in allen den Pflanzen, deren Extract, wie die Chinasäure selbst, bei der Destillation mit Braunstein und Salpetersäure Chinon liefert. Farblose, rhombische Prismen, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid nicht verändert wird, die Ebene des polarisirten Lichtes aber links ablenkt. Das Chinon, $C_6H_4O_2$, ist ein, im chemischen System schwer unterzubringender, giftig wirkender Körper. Er bildet durchsichtige, goldglänzende Krystalle, ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich, und wird durch reducirende Substanzen in Hydrochinon verwandelt.

Styrolverbindungen.



Phenyläthylen $C_6H_5 . C_2H_3$.

Styrol. Cinnamol.

Das Styrol kommt vor im flüssigen Storax und bildet eine aromatisch riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 146° siedet und bei der Oxydation in Benzoësäure übergeht. Spec. Gew. 0,924. — Die Styrolverbindungen sind den Akrylverbindungen der Fettkörper in mannigfacher Beziehung ähnlich; zwei Kohlenstoffatome in der Seitenkette des Benzolskelettes sind durch doppelte Bindung mit einander vereinigt. $C_6H_5 . CH = CH_2$.



Phenylpropylen $C_6H_5 . C_3H_5$.



$C_6H_5 . CH = CH - CH_3$.

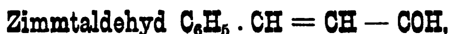
Vom Phenylpropylen, welches isomer mit dem Allylbenzol ist, leiten sich folgende Verbindungen ab:



Zimmtalkohol $C_6H_5 . CH = CH - CH_2 . OH$.

Styron. Phenylallylalkohol.

Man erhält ihn durch Zersetzen des Zimmtsäure-Styryläthers mit Kalilauge. Er bildet wohlriechende, farblose Nadeln, welche bei 33° schmelzen, bei 250° sieden, durch Oxydation in



Zimmtaldehyd $C_6H_5 . CH = CH - COH$,

Phenylakrolein,

verwandelt werden. Dieser Körper kann auch aus dem Zimmtöl erhalten werden durch Behandeln desselben mit saurem schwefel-

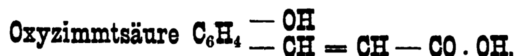
saurem Kalium und Zerlegen der wässrigen Lösung des entstandenen Krystallbreies mit Schwefelsäure. Farbloses Oel vom spec. Gew. 1,04 bei 15⁰, welches bei 225⁰ siedet.



Zimmtsäure $C_6H_5 . CH = CH - CO . OH$.

Phenylakrylsäure.

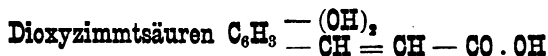
Im flüssigen Storax, Tolu- und Perubalsam; zu erhalten durch Oxydation des Aldehydes, technisch durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid. Farblose, rhombische Prismen, welche bei 133⁰ schmelzen, bei 300⁰ sieden und unzersetzt sublimiren. Bei Einwirkung von Schwefelsäure entsteht Sulfozimmtsäure, bei Einwirkung von Salpetersäure Nitrozimmtsäure. Schmelzendes Aetzkali zerlegt die Zimmtsäure in Benzoë- und Essigsäure. — Als ein Aether der Zimmtsäure wird das im Storax enthaltene Styracin bezeichnet. — Isomer mit der Zimmtsäure ist die Atropasäure, welche ein Spaltungsproduct des Atropins ist.



Oxyzimmtsäure $C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{- OH}{- CH} = CH - CO . OH$.

Cumarsäure

entsteht bei der Behandlung des Cumarin $C_9H_6O_2$ mit starker Kalilauge, bildet bitter schmeckende, glänzende Blättchen, welche bei 190⁰ schmelzen, beim Schmelzen mit Aetzkali aber in Salicyl- und Essigsäure gespalten werden. Das Cumarin selbst wird als Anhydrid der Cumarsäure angesehen. Es findet sich krystallinisch abgelagert in den Tonkabohnen, ertheilt dem Waldmeister, dem Steinklee u. a. m. ihren lieblichen Geruch und ist auch künstlich durch Erhitzen von Salicylaldehydnatrium mit Essigsäureanhydrid dargestellt worden. Als



Dioxyzimmtsäuren $C_6H_3 \genfrac{}{}{0pt}{}{- (OH)_2}{- CH} = CH - CO . OH$

sind die beiden Isomeren Kaffe- und Umbellsäure zu betrachten.



Caryophyllinsäure $C_{10}H_{16}O_2$.

Durch Oxydation des Caryophyllin, welches durch einfaches Ausziehen der Gewürznelken mit Alkohol erhalten werden kann, zu gewinnen. Sie krystallisirt aus rauchender Salpetersäure in pinselförmig vereinigten Nadeln, ist löslich in Wasser, Weingeist und Aether, treibt aus kohlensauren Alkalilösungen Kohlensäure aus und bildet eine Reihe von Salzen.

Santonin $C_{15}H_{18}O_3$.

Vorkommen: Im Zittwersamen.

Gewinnung: Zittwersamen werden mit Kalkmilch und Weingeist gekocht, letzterer wird abdestillirt, der Rückstand concentrirt, mit Salzsäure zersetzt, vom ausgeschiedenen Harz abfiltrirt und zur Krystallisation gebracht; die Krystalle werden mit Ammoniakliquor gewaschen, mit Thierkohle behandelt und aus Weingeist umkrystallisirt; man erhält ca. 29 %.

Eigenschaften: Das Santonin ist das Anhydrid der Santonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. Es bildet perlmutterglänzende Blättchen, welche in 5000 Theilen kaltem, in 250 Theilen heissem Wasser, in 44 Theilen kaltem, in 3 Theilen heissem Weingeist, in 75 Theilen heissem Aether und in 3,7 Theilen Chloroform zu einer neutralen Flüssigkeit löslich sind; die weingeistige Lösung ist optisch links wirksam; es wird von freien Alkalien und alkalischen Erden gelöst, aus diesen Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden. Spec. Gew. 1,217, Schmelzpunkt 170°, bei höherer Temperatur sublimirbar, beim langsamen Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrend. Beim Aufbewahren, dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es gelb. Weingeistige Alkalilösung wird durch Santonin vorübergehend roth gefärbt. Conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen es farblos; letztere lässt Oxalsäure daraus entstehen. Es bewirkt Gelbsehen und wirkt in grösseren Dosen giftig. — 5 Th. Santonin mit 4 Th. Na_2CO_3, 60 Th. Weingeist und 20 Th. Wasser anhaltend gekocht, muss eine Lösung geben, welche abwechselnd roth und gelb erscheint.

Prüfung auf allgemeine Verunreinigungen: beim Verbrennen auf Platinblech, und beim Lösen in 3 Theilen Chloroform darf kein Rückstand bleiben;

„ auf Salicin: beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure darf Röthung nicht eintreten;

„ auf Alkaloide: die verdünnte schwefelsaure Lösung darf durch Nessler'sches Reagens nicht getrübt werden; eine mit Hülfe von Essigsäure bewirkte wässrige Lösung darf weder durch Gerbsäure-, noch durch Pikrinsäurelösung getrübt werden.

Aufbewahrung: Vorsichtig, vor Licht geschützt.

Endlich die Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$, und die Abietinsäure $C_{44}H_{64}O_4$, welche beide im Fichtenharz enthalten sind, und durch Maceriren des gepulverten Colophonium mit wässrigem Weingeist zu erhalten sind.

Cotoïn $C_{21}H_{20}O_6$.

Vorkommen: In der Cotorinde.

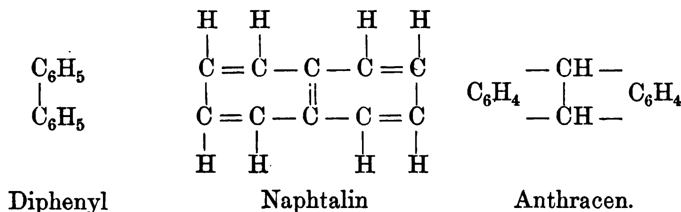
Gewinnung: Grob gepulverte Cotorinde wird mit kaltem Aether vollständig extrahirt, der Auszug im H_2Obade bis auf $^1/_{10}$ Vol.

abdestillirt und noch warm mit 6 Th. Petroläther gemischt. Die Lösung wird noch warm vom Harz getrennt und krystallisiren gelassen und nochmals aus heissem H_2O umkrystallisirt.

Eigenschaften: Das Cotoïn bildet gelblich weisse, leichte Krystalle, die schon mit blossem Auge zu erkennen sind und unter dem Mikroskop schöne quadratische Prismen zeigen. Es besitzt den beissenden Geschmack der Rinde im höchsten Grade, ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Benzin und Petroleumäther lösen es schwierig und lässt es sich aus Alkohol leicht in grossen schwefelgelben Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 124°. Alkalien lösen es mit gelber Farbe, aus welcher Lösung es durch Säuren gefällt wird. Concentrirte Salpetersäure löst Cotoïn in der Kälte allmälig, rasch beim Erwärmen mit blutrother Farbe; beim starken Verdünnen mit H_2O fallen braunrothe Flocken. H_2SO_4 löst mit braungelber, HCl mit reingelber Farbe. Die wässrige Lösung reagirt neutral, reducirt in der Kälte Gold- und Silbersalze. Neutrales essigsaures Bleioxyd giebt keine Fällung, Bleiessig giebt einen hochgelben Niederschlag. Eisensalze geben braune Färbung und in concentrirten Lösungen einen schwarzbraunen Niederschlag. Fehling'sche Lösung wird langsam, beim Erwärmen rasch reducirt.

Benzolderivate mit mehreren Benzolkernen.

In den höher siedenden Destillationsproducten des Steinkohlentheers findet sich eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, welche ihrer Zusammensetzung nach als mehrere an einander gelagerte Benzolkerne aufgefasst werden können; in ihnen scheinen Kohlenstoffatome mit einander verschmolzen zu sein.



Diphenyl — Naphtalin — Anthracen.

Von den zahllosen Derivaten dieser Körper werden öfter genannt das Anthrachinon $C_{14}H_8 . O_2$ und das Dioxyanthrachinon (Alizarin) $C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Pharmaceutisch wichtig ist das Dioxymethylantrachinon, die

Chrysophansäure $C_{14}H_5(CH_3)(OH)_2O_2$.

Acidum chrysophanicum.

Man kann die Chrysophansäure durch Ausziehen von Rhabarberrückständen (von der Extractbereitung) mit schwacher Kalilauge, Abscheiden mit Essigsäure und Umkrystallisiren mit Petroleumäther erhalten. — Besser aus Chrysarobin, welches in derselben Weise behandelt wird, wie der Rhabarber. Das Chrysarobin ist dem Goa-Powder (Ararobamehl) mittels heissem Benzol, aus welchem es sich beim Erkalten abscheidet und aus Eisessig umkrystallisirt werden kann, zu entziehen. Es wird von Aetzkalilauge (nicht von Ammoniak) gelöst, und oxydirt in dieser Lösung unter Aufnahme atmosphärischen Sauerstoffs zu Chrysophansäure. — Die Letztere bildet feine goldgelbe nadelförmige Krystalle, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Chloroform, Benzol und Fetten sind und sich in Aetzalkalilösungen zu dunkelrothen Flüssigkeiten lösen.

Campher, ätherische Oele, Harze.

Borneocampher $C_{10}H_{17}.OH$.

Dieser Campher ist in Spalten und Höhlen der Dryobalanops Camphora Colebrook abgelagert. Er ist dem gewöhnlichen Campher äusserlich sehr ähnlich, lenkt aber, im Gegensatz zu jenem, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls rechts ab und hat einen höheren Schmelz- und Siedepunkt als jener. Bei der Behandlung mit Salpetersäure geht er über in Laurineencampher, welcher bei der Behandlung mit weingeistiger Kalilösung in Camphinsäure $C_9H_{15}.CO.OH$ verwandelt wird, so dass hier ein vollständiges Verhältniss (Alkohol, Aldehyd und Säure) wie bei den Fettkörpern vorzuliegen scheint.

Monobromcampher.

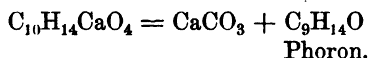
Wird zu Campherpulver Brom geträufelt, so entsteht das Dibromid in farblosen Krystallen. Beim Erhitzen im Wasserbade destillirt Bromwasserstoff über und Monobromcampher als gelbliche, später erstarrende Flüssigkeit bleibt zurück:



$$C_{10}H_{16}O.Br_2 = C_{10}H_{15}BrO + HBr.$$

Laurineencampher $C_9H_{15}.COH$.

Der gewöhnliche officinelle Campher wird durch Auskochen der zerkleinerten Organe der Laurus Camphora L. mit Wasser, Auffangen des sublimirenden Camphers und Raffiniren durch Umsublimation gewonnen. Er bildet weisse, durchsichtige, krystallinische Massen, die in Form von concaven Broden in den Handel kommen, eigenthümlich aromatisch scharf riechen, brennend schmecken, das Gefühl von Kälte zurücklassend. Er ist brennbar, bei jeder Temperatur flüchtig, nicht löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Essigsäure, fetten und ätherischen Oelen. Spec. Gew. 1 bei 0⁰. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wird er in Camphersäure $C_8H_{14}(CO.OH)_2$ verwandelt. Beim Erhitzen des camphersauren Kalkes entsteht das Carbonat und Phoron:



$$C_{10}H_{14}CaO_4 = CaCO_3 + \underset{\text{Phoron.}}{C_9H_{14}O}$$

Beim Erhitzen des Phorons mit Chlorzink und Phosphorsäureanhydrid zerfällt es in Cumen und Wasser:



$$C_9H_{14}O = H_2O + C_9H_{12},$$

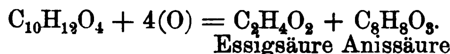
während Campher unter gleichen Verhältnissen in Cymen und Wasser zerlegt wird.



$$C_{10}H_{16}O = H_2O + C_{10}H_{14}.$$

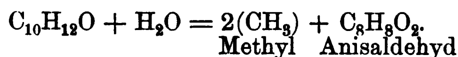
Borneen, $C_{10}H_{16}$, Campheröl, entfliesst den Einschnitten triebfähiger Zweige der Dryobalanops, und ist neben Baldriansäure auch im Baldrianöl enthalten.

Anethol, $C_{10}H_{12}O$, ist im Anis-, Fenchel- und Estragonöl enthalten. Man erhält diesen Campher fest durch Pressen des bei 0⁰ erstarrten Anisöls, zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Weingeist; flüssig durch fractionirte Destillation des Fenchelöls und Separation des constant bei 225⁰ Siedenden. Durch Oxydation wird es in Anissäure verwandelt:



$$C_{10}H_{12}O_4 + 4(O) = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Anissäure}}{C_8H_8O_3}.$$

Durch Aufnahme von Wasser geht er über in Anisaldehyd:



$$C_{10}H_{12}O + H_2O = \underset{\text{Methyl}}{2(CH_3)} + \underset{\text{Anisaldehyd}}{C_8H_8O_2}.$$

Menthol, $C_{10}H_{20}O$, Pfeffermünzcampher.

Apiol, $C_{12}H_{14}O_4$, Petersiliencampher.

Das unter dem Namen Apiol in den Handel kommende Präparat (in Gelatinekapseln) ist der Petersiliencampher, welcher seidenglänzende Nadeln bildet, nicht. Dieses französische Präparat wird bereitet durch Ausziehen des Petersiliensamen mit Weingeist, Behandeln mit Kohle, und Abdestilliren bis zur Syrupdicke, Schütteln mit Aether und Chloroform, Filtriren und nochmaliges Abdestilliren bis zur Syrupdicke, Maceriren mit Bleiglätte und Filtriren durch Thierkohle.

Helenin, $C_{12}H_{28}O_2$, Alantcampher.

Lorbeercampher, $C_{22}H_{30}O_3$, im Lorbeeröl.

Cantharidin, $C_5H_6O_4$, Cantharidencampher, der Träger der medicinischen Wirksamkeit der spanischen Fliegen, wird erhalten durch Deplaciren grobgestossener Canthariden mit Aether oder Chloroform, Entfetten des Auszuges mit Schwefelkohlenstoff, in welchem Cantharidin nicht löslich ist, Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Weingeist. Farblose, vierseitige Tafeln, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen sind, innerlich giftig wirken, äusserlich Blasen auf der Haut hervorrufen, bei 210° schmelzen und in feinen Nadeln sublimiren.

Aetherische Oele

sind aromatische Verbindungen, welche in Pflanzen fertig gebildet vorkommen, diesen den ihnen eigenthümlichen Geruch verleihen, mit Wasserdämpfen flüchtig sind und durch Destillation mit Wasser, seltener durch blosses Auspressen, oder durch directes Ausziehen mit Lösungsmitteln, gewonnen werden. Sie besitzen sämmtlich ein starkes Lichtbrechungsvermögen, die sauerstofffreien auch ein gewisses Rotationsvermögen, und zwar meist nach links, sind wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen, lösen Harze, Schwefel, Phosphor und machen auf Papier einen verschwindenden Fettfleck. Die meisten ätherischen Oele sind leichter als Wasser; schwerer sind Zimmt-, Nelken-, Senf- und Bittermandelöl. Aus den ätherischen Oelen scheidet sich häufig bei niederer Temperatur ein fester Körper ab; man nennt diese krystallisirenden Bestandtheile der Oele Stearoptene (Campher) zum Unterschied von den flüssigen Bestandtheilen, welche Eläoptene genannt werden. Die ätherischen Oele sind selten einfache Kohlenwasserstoffe, sondern Gemische verschiedener Körper (Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren). Man giebt den sauerstofffreien Bestandtheilen die Endsilbe en, den sauerstoffhaltigen die Endsilbe ol: Carven $C_{10}H_{16}$, Carvol $C_{10}H_{14}O$, Cymen, Cuminol, Thymen Thymol etc.

Die ätherischen Oele nehmen bei längerer Aufbewahrung Sauerstoff aus der Luft auf und verharzen. Man unterscheidet

sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Oele. Erstere, deren Repräsentant das

Terpenthinöl $C_{10}H_{16}$

ist, sind meistens von isomerer oder polymerer Zusammensetzung mit demselben. Das Terpenthinöl, welches durch Destillation des den Pinien entfliessenden Terpenthin gewonnen wird, ist wasserklar, von eigenthümlichem Geruch und brennt mit leuchtender Flamme. Spec. Gew. 0,855—0,865. Englisches Terpenthinöl (von Pinus australis) lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahls rechts ab, französisches (von Pinus maritima) und deutsches (d. h. russisches, von Pinus silvestris u. a.) lenkt sie links ab. Durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft wird es mit der Zeit dickflüssig, verharzt endlich vollständig, unter Bildung von fetten Säuren. Salpetersäure, Kaliumchlorat und Schwefelsäure, oxydirende Substanzen überhaupt, wirken heftig ein, bewirken unter Umständen Entzündung; Jod wird unter heftigem Verpuffen gelöst. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in reines Terpenthinöl entstehen Krystalle von salzsaurem Terpenthinöl (künstlicher Campher). Die Verbindung von Terpenthinöl mit Wasser heisst Terpin $C_{10}H_{20}O_2$; dasselbe wird durch Wasserentziehung in Terpinol $C_{20}H_{34}O$ verwandelt. — Wird Terpenthinöl mit Schwefelsäure geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und destillirt, geht Tereben, ein höchst angenehmes, zum Verfälschen anderer ätherischen Oele gebräuchliches Terpenthinöl über. Bei Behandlung des Terebens mit Phosphorpentasulfid entsteht Cymen. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Terpenylsäure; bei Oxydation mit Salpetersäure entstehen ausserdem noch Terebin-, Terephtal- und Toluilsäure.

Andere, in der Pharmacie gebräuchliche, sauerstofffreie, Oele sind in Folgendem alphabetisch zusammengestellt:

Oleum Aurantior dulc., Balsam. Copaiv., Bergamott., Chamomill., Citri, Cubebar., Flor. Aurant., Iuniper. Bacc., Lavand., Macidis, Petroselin, Rorismar., Sabin., Spicae, Succin.

Die gebräuchlichen, sauerstoffhaltigen Oele sind in folgender Zusammenstellung angeführt:

Oleum Absinthii, Anisi, Cajeputi, Calami, Carvi, Caryophyll., Cassiae, Cinnamom., Foenicul., Majoran., Menth. crisp., Menth. pip., Rosarum, Rutae, Sassafras, Thymi, Valerianae.

Alle Oele werden an ihrem specifischen Geruche erkannt, und unterschieden durch spec. Gew., Siedepunkt und Löslichkeitsverhältnisse. Verfälschungen kommen häufig vor und können auf verschiedene Weise entdeckt werden.

Fettes Oel erkennt man an einem bleibenden Fettflecke auf Papier. — Weingeist wird erkannt durch Zusatz von Chlorcalcium (Borsarelli), Kaliumacetat (Bernouilli), Tannin (Hager), welche Körper in reinen Oelen unverändert bleiben, in weingeisthaltigen aber feucht werden event. zerfliessen; Fuchsin färbt weingeisthaltiges Oel roth. Natriummetall bewirkt Wasserstoffentwickelung unter gleichzeitiger Dunkelfärbung des weingeisthaltigen Oeles (Dragendorff). Chloroform ist durch eine gute Nase stets zu erkennen; sonst auch durch nascirenden Wasserstoff. Das fragliche Oel wird mit Zink und Schwefelsäure erwärmt, mit Wasser geschüttelt und filtrirt — im Filtrat ist Chlor nachzuweisen. Chloroform ist auch durch directe Destillation abzuscheiden. — Fremde, billigere Oele können häufig durch Nitroprussidkupfer erkannt werden. Dieses zeigt beim Erhitzen mit sauerstofffreien Oelen einen blaugrünen Niederschlag, wobei das Oel unverändert bleibt, während sauerstoffhaltige Oele, welche frei sind von sauerstofffreien, bedeutend dunkler werden und das Salz grau, braun oder schwarz gefärbt wird. Das Verpuffen mit Jod lässt fremde Oele durch die grössere oder geringere Intensität, mit welcher es geschieht, bisweilen erkennen (Tucher).

Harze

nennt man die durch Oxydation ätherischer Oele entstandenen festen Producte. Der Oxydationsprocess scheint im Pflanzenleibe selbst zu spielen, da die Balsame, noch nicht völlig verharzte Oele, darauf hinweisen; mit Gummi oder Pflanzenschleim gemengt, heissen sie Gummiharze. Die Harze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Terpenthinöl, Benzin etc. (Lacke); beim Kochen mit Aetzalkalien entstehen Harzseifen; Salpetersäure lässt Pikrinsäure entstehen.

Officinelle Harze sind:

Aloe capensis, der eingedickte Saft verschiedener Aloearten.

Benzoë, von Styrax Benzoin Dryand.

Resina Dammar, von Dammaraarten.

Resina Guajaci, von Guajacum officinale Linn.

Resina Jalapae, aus den Knollen der Convolvulus Purga Wenderoth. Löslich in NH_4HO; die Lösung wird durch HCl nicht getrübt; unlöslich in Schwefelkohlenstoff; in Aether und Chloroform höchsens 10 % (Convolvulin).

Resina Mastiche, von Pistacia lentiscus L.

Resina Pini. Das gewöhnliche Fichtenharz führt den Namen

Galipot; durch Schmelzen mit Wasser und Koliren wird die Resina alba gewonnen, der Rückstand beim Destilliren des Terpenthin mit Wasser ist die Terebinthina cocta, welcher, durch Schmelzen völlig entwässert, das Colophonium bildet.

Resina Podophylli. Podophyllin. Durch Fällung mit Wasser aus dem weingeistigen Auszug des Rhizoms von Podophyllum peltatum L. In 100 Th. NH_4OH gelbbraun löslich; die Lösung wird durch Wasser nicht getrübt; in 10 Th. Alkohol, wenig in Aether löslich (10 %), unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Resina Scammoniae, aus der Wurzel der Convolvulus Scammonia L. (Jalapin, Orizabenzin).

Sandaraca, von Callitris quadrivalvis Ventenat.

Succinum, fossiles Harz von Pinusarten.

Officinelle Gummiharze sind folgende:

Ammoniacum von Dorema Ammoniacum.

Asa foetida von Scorodosma.

Euphorbium von Euphorbia resinifera Berg.

Galbanum von Ferula erubescens Boissier.

Gutti von Garcinia Morella Desrousseaux.

Myrrha von Balsamodendron Ehrenbergianum Berg.

Olibanum von Boswellia papyrifera Hochstetter.

Von Balsamen sind officinell:

Balsamum Copaivae aus Copaiferaarten.

Prüfung: Man verdünne den Balsam mit dem 20fachen Gewicht Schwefelkohlenstoff und schüttele diese Auflösung mit einigen Tropfen eines abgekühlten Gemisches von gleichviel Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, worauf sich nicht eine rothe oder violette Färbung einstellen darf. 1 Th. Balsam und 5 Th. Wasser von 50° kräftig geschüttelt, giebt ein trübes Gemenge, das sich im Wasserbade bald wieder in zwei klare Schichten trennen muss.

Balsamum Peruvianum aus Myroxylon Sansonatense Klotsch.

Prüfung: Der Perubalsam ist klar mischbar mit dem gleichen Gewichte Weingeist. 3 Th. des Balsams nehmen 1 Th. Schwefelkohlenstoff ohne Trübung auf, aber nach Zusatz von ferneren 8 Th. des letzteren scheidet sich ein braunschwarzes Harz ab. Die davon abgegossene klare Flüssigkeit darf nur schwach bräunlich gefärbt sein und nicht oder doch nur schwach fluoresciren. Wird 1 g Balsam mit 5 g ge-

reinigtem Petroleum kräftig durchgeschüttelt und von dieser Mischung, nachdem dieselbe kurze Zeit gestanden, 30 Tropfen in einem Porzellanschälchen der freiwilligen Verdunstung überlassen, so darf der ölartige, gelblich gefärbte Rückstand auch beim gelinden Erwärmen nicht den Geruch des Terpenthins, Styrax oder Copaivabalsams zeigen und mit 5 Tropfen starker Salpetersäure (1,30 bis 1,33 spec. Gewicht) versetzt, eine blaue oder blaugrüne Färbung auch bei schwächerem Erwärmen nicht annehmen.

Werden 5 Tropfen Balsam mit 3 cc Ammoniak durch kräftiges Schütteln gemischt, so darf nur ein geringer, bald zerfallender Schaum sich bilden und die Mischung selbst nach 24 Stunden nicht gelatiniren.

Reibt man 10 Tropfen Balsam mit 20 Tropfen Schwefelsäure, so muss eine gleichmässige, zähe, kirschrothe Mischung entstehen, die, nach einigen Minuten mit kaltem Wasser ausgewaschen, einen harzartigen, in der Kälte brüchigen Rückstand hinterlässt. Mit dem 200fachen Gewichte Wasser der Destillation unterworfen, darf der Perubalsam kein ätherisches Oel liefern.

Styrax liquidus aus Liquidambar orientale Miller.

Terebinthina communis aus verschiedenen Pinusarten. Enthält 70—85 % Harz und 15—30 % Oel; giebt mit dem 5fachen Gewicht Alkohol eine klare, saure Lösung.

Terebinthina laricina aus Larix decidua Miller.

Hieran schliessen sich die eingetrockneten Pflanzenmilchsäfte Gutta percha, Caoutschuk und Balata. Die gereinigte Gutta percha ist officinell und wird durch Lösen der rohen in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzin, Klären der Lösung und Formen des vom Lösungsmittel befreiten Rückstandes gewonnen. Die Mutterpflanze der Gutta percha ist Isonandra Gutta Hooker. Die Verwendung der Gutta percha zu technischen Zwecken (Röhren, Stöpsel, Instrumente, Clichés, Ventilen etc.) ist eine sehr mannigfache. Um das Gewicht zu vermehren, werden diesem Stoffe verschiedene fein geschlämmte Mineralsubstanzen zugeschmolzen, welche beim Verbrennen als Aschenbestandtheile zurückbleiben, auch beim Lösen zu erkennen sind. Mit Schwefel imprägnirte Gutta percha heisst vulcanisirt. — Caoutschuk oder Gummi elasticum ist ein Ausflussproduct verschiedener Apocyneen, Artocarpeen und Euphorbiaceen. Dieser Stoff theilt mit ersterem die Eigenschaft der Impermeabilität, der Elasticität, des grossen Widerstandes gegen die Einwirkung von Alkalien und Säuren und der Löslichkeit in den oben angeführten Flüssigkeiten. Mit Schwefel imprägnirt heisst er Hartgummi oder Ebonit.

Die Alkaloide.

Die Alkaloide sind stickstoffhaltige Verbindungen, welche im Pflanzenreich vielfach verbreitet sind, meist an Säuren gebunden vorkommen, und im Pflanzenleibe als normale Verdauungsproducte durch vitale Kraft erzeugt werden. Wenn schon vorhin Glucoside und Bitterstoffe als Träger der arzneilichen Wirksamkeit der Pflanzendroguen bezeichnet wurden, so müssen es die Alkaloide um so mehr werden, als sie sich durch ungleich energischere Wirkung auf den thierischen Organismus von jenen unterscheiden, und eine um so grössere Beachtung verdienen, als die meisten von ihnen als directe Arzneimittel Verwendung finden. Ihre chemische Constitution ist keineswegs bekannt genug, um genaue Formeln für sie aufstellen zu können, obwohl Schiff's Arbeiten über das Coniin darauf hinzuweisen scheinen, dass sie den amidartigen Körpern sehr nahe verwandt sind. Künstlich dargestellt ist bisher noch kein Alkaloid, zumal Schiff den von ihm dargestellten Körper, welchen er früher für Coniin hielt, nunmehr auch nur als ein Polymer von demselben betrachtet wissen will. —

Die Eigenschaften der Alkaloide sind im Allgemeinen folgende: Sie sind flüssig (die sauerstofffreien) oder fest, amorph oder krystallisirt, fast farblos, theils geruchlos, theils übelriechend, sehr bitter schmeckend, und — mit geringen Ausnahmen — in hohem Grade giftig, wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, theils auch in Glycerin, zersetzen sich bei starkem Erhitzen und bilden mit Säuren Salze, welche meist in Wasser und in Alkohol löslich, unlöslich in Aether sind. Aus ihren Lösungen werden die Alkaloide durch starke Basen (Aetzalkalien) wieder abgeschieden, Morphium allein ist löslich im Ueberschuss; Weinsäure verhindert häufig die Fällung. Allgemeine Reagentien, welche Alkaloide fällen, sind: Gerbsäure, Jodtinctur, Nessler'sches Reagens, Jodsäure, Metawolframsäure, Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure; der durch Gerbsäure entstandene Niederschlag ist im Ueberschuss der Gerbsäure meist wieder löslich; aus salzsauren Lösungen werden mit Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid gut krystallisirte Doppelsalze von ähnlicher Constitution, wie der Platinsalmiak, erhalten. Die meisten Alkaloide lenken polarisirtes Licht links ab; rechts drehen Cinchonin, Conchinin, Coniin, Laudanosin. Die salzsaure Lösung des in alkoholischer Lösung links drehenden Narkotin lenkt rechts ab. Die salzsaure Lösung des ebenfalls in Alkohol links drehenden Laudanin und Papaverin sind optisch unwirksam. Atropin, Emetin, Veratrin, Caffeïn, Narceïn und Hydro-

cotarnin sind ebenfalls optisch unwirksam. (Quantitative Bestimmung der Opium- und Chinaalkaloide.)

Die Darstellung der Alkaloide geschieht im Allgemeinen durch Ausziehen der zerkleinerten Pflanzenstoffe mit angesäuertem Wasser oder Weingeist, Zersetzen der, die Alkaloidsalze enthaltenden, Auszüge mit Aetzalkalien und entsprechende Reinigung der gefällten Basen. Bisweilen werden die Pflanzenauszüge erst mit Bleiessig gefällt, um Farb-, Extractiv- und Gerbstoffe zu entfernen, sodann entbleit durch Schwefelwasserstoff, und sodann erst nach entsprechender Concentration mit starken Basen zersetzt. Endlich lassen sich die Auszüge durch Gerbsäure fällen; die Tannate werden mit Kalk oder Magnesia eingetrocknet, die Rückstände mit entsprechenden Lösungsmitteln aufgenommen. — Flüchtige Alkaloide werden durch Destillation der sie event. ihre Salze enthaltenden Pflanzenauszüge mit Aetzkalk erhalten.

Die Ermittelung der Alkaloide aus Leichentheilen etc. für forensische Zwecke kann im Allgemeinen nach denselben Grundsätzen erfolgen, auf denen ihre Darstellung beruht. Auf alle hierfür gebräuchlichen Methoden einzugehen, ist nicht Sache dieses Grundrisses, und wird nur auf die, diesem Zweck in ausgezeichneter Weise entsprechenden, Werke von Otto, Dragendorf, Duflos, Sonnenschein und Schneider hingewiesen. Erwähnt werden soll nur das Verfahren von Stas-Otto, welches durchaus gut ist und stets befriedigende Resultate liefert. Nach diesem werden die Contenta mit dem doppelten Quantum absolutem Weingeist, unter Zusatz von 0,5—2,0 Gramm Weinstein- oder Oxalsäure übergossen, eine halbe bis eine Stunde auf ca. 70° erhitzt, nach dem Erkalten colirt event. filtrirt, Rückstände mit warmem Alkohol nachgewaschen und die vereinigten Flüssigkeiten bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur (unter der Luftpumpe oder in einem starken Luftstrome oder in einer Kohlensäureatmosphäre) eingedampft. Scheiden sich hierbei Eiweissstoffe, Fette etc. aus, so wird filtrirt und das Filtrat unter einer Glocke neben Schwefelsäure zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen, eingedunstet, mit Wasser aufgenommen und nun die Flüssigkeit mit völlig reinem, absolutem Aether tüchtig geschüttelt. Der Aether nimmt Fett- und Farbstoffe auf, nichts aber von dem Salz des Alkaloides. Nachdem die gefärbte, ätherische Flüssigkeit abgehoben ist, wird die wässrige Flüssigkeit wiederholt und mit reichlichen Mengen reinen Aethers geschüttelt, und zwar so lange, als dieser noch gefärbt erscheint, oder beim Verdampfen einen Rückstand hinterlässt. Nunmehr wird der wässrigen Lösung Natriumbicarbonat zugesetzt, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr stattfindet, sodann mit Aether geschüttelt, welcher jetzt das

Aus saurer Lösung in Aether übergehend*)

durch Gerbstoff

fällbar | **nicht fällbar**

Colchicin.	Digitalin.	Pikrotoxin.
Lösung gelb conc. HNO_3 färbt es violett Verdünnt man die salpetersaure Lösung und macht mit NaOH alkalisch, so entsteht eine orangerothe Färbung.	Mit Gallenlösung und conc. H_2SO_4 versetzt entsteht anfangs eine schönrothe Zone, später eine rothe Flüssigkeit. —— In conc. H_2SO_4 gelöst auf Zusatz einer Spur Bromwasser violett rothe Färbung.	Die farblose Lösung in natronhaltigem Wasser reducirt Fehling'sche Kupferlösung.

Cantharidin.

Ist in fetten Oelen löslich; die Lösung zieht Blasen auf der Haut. Die Gruppenreagentien wirken auf alkalische Lösungen nicht ein.

In alkalischer Lösung zurückbleibend.

Morphin.

Die mit NH_3 alkalisch gemachte Lösung giebt beim Erhitzen mit Kupferoxydammoniak eine grasgrüne Lösung. (Nadler).

Conc. HNO_3 färbt es blutroth, neutrales F_2Cl_6 dunkelblau. Wird es in conc. H_2SO_4 gelöst, erwärmt, lässt man erkalten und fügt etwas HNO_3 hinzu, so entsteht eine intensiv rothe Färbung.

Reducirt aus saurer Lösung aus Jodsäure Jod, welches sich in Schwefelkohlenstoff violett auflöst.

in der F

rosenroth brä

Brucin.

In conc. HNO_3 mit hochrother Farbe löslich, die beim Erwärmen in gelb übergeht, setzt man dann Zinnchlorid zu, so entsteht eine blauviolette Färbung.

N H Br r s b n V n P A lö ro n i

Narceïn.	Curarin
H_2SO_4 beim Erhitzen giebt blutrothe Färbung; festes Narceïn wird durch Jodlösung blau gefärbt.	bewirkt Starrkrampf bei Fröschen (subcutan), wobei die Herzbewegungen fortdauern.

Blutrot

Thebaï

Blauviol

Papaver

tzteren wird

*) Kleine Mengen Atropin und Veratrin.
**) Auch theilweise Colchicin und Digitalin.

in Freiheit gesetzte Alkaloid aufnimmt. Von der ätherischen Lösung werden einige Tropfen auf ein Uhrglas gebracht, und nach dem Verdampfen des Aethers beobachtet, ob überhaupt etwas, ob ein festes oder ein flüssiges Alkaloid zurückbleibt. Hiernach wird weiter verfahren. Es ist hierbei wohl zu beachten, dass ein kleiner Rückstand von organischer Substanz stets bleibt, welcher jedoch weder Geruch, noch Eigenschaften der Alkaloide zeigt. Es ist aber auch wiederholt ein Rückstand beobachtet, an welchem von vielen Seiten vollständige Alkaloidreactionen, von einigen Seiten deutlich ausgeprägter Coniingeruch wahrgenommen worden sind. Ueber die Natur dieser Stoffe, der Ptomaïne (Cadavergifte), sind von Prof. Selmi a. a. O. eingehende Mittheilungen veröffentlicht worden. Die Thatsache mahnt jedoch zu der Vorsicht, Anstellung physiologischer Versuche an Thieren bei derartigen Fällen nie zu unterlassen. Ein, dem Stas-Otto'schen Verfahren angepasstes, übersichtliches Schema, zur Erkennung der einzelnen Alkaloide, ist von Brunner im Archiv d. Pharm. Aprilheft 1873 mitgetheilt und hat zur Ersparung von Wiederholungen, nebenstehend Abdruck gefunden.

Bei der Besprechung der Alkaloide wird als Grundlage das natürliche Pflanzensystem angewendet, um die Alkaloide der einzelnen Familien der Reihe nach zu besprechen.

Von den Akotyledonen liefert die Familie der Pilze, die Claviceps purpurea Tulasne (das Secale cornutum der Pharmacopöe), ein Alkaloid, welches zwar nicht im reinen Zustande, wohl aber im Extractum Secalis cornuti, der Ergotine Bonjean, pharmaceutisch wichtig ist.

Ergotin.

Vorkommen: Im Mutterkorn, neben Ecbolin, (Wenzell).

Gewinnung: Das gepulverte Mutterkorn wird erst mit Aether, sodann mit Alkohol ausgezogen; dem weingeistigen, concentrirten Filtrat fällt Wasser das Ergotin aus (Wiggers).

Eigenschaften: Rothbraunes Pulver, welches brodähnlich riecht, bitter schmeckt, in Wasser und Aether unlöslich, löslich in Weingeist ist; die salzsaure Lösung wird durch Quecksilber- und Platinchlorid nicht gefällt.

Das Ergotinin $C_{70}H_{40}N_4H_{12}$ Tanret's wird erhalten durch Ausziehen des feinsten Pulvers mit stärkstem Alkohol, Alkalisiren des Auszuges mit NaOH, Abdestilliren des Alkohols, Aufnehmen des Rückstandes mit Aether (65°, auf 1 kg Secale 2 Liter), Durchschütteln, Absondern der gefärbten Flüssigkeit mittels Scheidetrichters und Schütteln mit Wasser, bis sich zwei klare Schichten bilden. Die ätherische Schicht wird mit conc. Citronensäurelösung geschüttelt, die citronensaure Lösung wird behufs Reinigung mehr-

mals mit Aether geschüttelt, nach Entfernung der Aetherauszüge mit Ka_2CO_3 zersetzt unter Zugabe grosser Mengen Aethers, der das Alkaloid aufnimmt. Es wird mit wenig Kohle entfärbt, filtrirt und abdestillirt, bis das Destillat anfängt, sich zu trüben. Alsdann wird es kalt gestellt, worauf das Alkaloid auskrystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird es gereinigt (ca. 0,2 % im Mutterkorn). Es bildet farblose Krystalle, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform sind. Die Lösungen fluoresciren und wirken rechtsdrehend. Es verharzt leicht an der Luft und färbt sich bei der Oxydation. Mit wenig Aether oder Alkohol angerührt, bewirkt verdünnte Schwefelsäure (1 : 8) violette, dann blau werdende Färbung. Salze sind schwer zu erhalten; Pflanzensäuren lösen es. Das officinelle Extractum Secalis cornuti (Ergotina Bonjean) ist der eingedampfte wässrige, später mit Alkohol versetzte Auszug.

Extr. Secalis Wernichii dialysat. ist ein dialysirter wässriger Auszug aus Secale cornut., welches vorher mit Aether und Alkohol nacheinander ausgezogen wurde.

Von den Monokotyledonen liefert die Familie der Colchicaceen mehrere wichtige Alkaloide.

Colchicin $C_{17}H_{23}NO_6$.

Vorkommen: In allen Theilen des Colchicum autumnale L.

Gewinnung: Grobgestossene Samen der Herbstzeitlose werden mit Weingeist ausgezogen, der Weingeist wird völlig wieder abgetrieben. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, und mit Gerbsäurelösung gefällt. Der Niederschlag wird mit einer Bleizuckerlösung nebst Bleiglätte im Wasserbade so lange erwärmt, als eine herausgenommene filtrirte Probe der Flüssigkeit Eisenoxydullösung noch schwarzblau fällt; sodann wird filtrirt. Das Filtrat wird unter Zusatz von Magnesia und sehr wenig Kohle eingetrocknet, der zerriebene Rückstand mit Chloroform deplacirt und die Chloroformlösung zur Trockne gebracht. — Ferner ist Colchicin in ähnlicher Weise wie das Hyoscyamin zu gewinnen.

Eigenschaften: Weisses Pulver, welches löslich ist in Wasser, Weingeist und Chloroform, unlöslich in Aether. Conc. Schwefelsäure löst es mit gelber, später sich bräunender Farbe; Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) färbt es violett. — Aus einer, mit Salzsäure angesäuerten, wässrigen Lösung scheiden sich nach längerem Stehen Krystalle von Colchiceïn ab, welches auch aus den Samen direct erhalten werden kann. Das Colchiceïn ist in Weingeist, Chloroform und

Aether löslich, verhält sich gegen conc. Säuren ähnlich, wie das Colchicin, wird aber aus seinen Lösungen durch Quecksilber- und Platinchlorid nicht gefällt.

Veratrin $C_{32}H_{49}N_2O_9$.

Vorkommen: Neben Sabadillin und Sabatrin im Samen der Sabadilla officinalis Brandt, neben Jervin im Rhizom des Veratrum album L.

Gewinnung: Gepulverte Sabadillensamen werden mit sehr verdünnter Salzsäure, oder mit Weingeist wiederholt ausgekocht, die vereinigten Auszüge zum Syrup verdunstet und so lange mit Salzsäure vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht: das Filtrat wird mit Aetzkalk zersetzt, der Niederschlag mit Weingeist ausgekocht, vom Filtrat der Weingeist abgetrieben und der Rückstand in verdünnter Essigsäure gelöst; der essigsauren Lösung fällt Ammoniak unreines Veratrin aus; beim Lösen in Aether bleiben die letzten Unreinigkeiten zurück. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt reines Veratrin zurück; giesst man die ätherische Lösung auf Wasser, so werden nach dem Verdunsten des Aethers, lange Krystalle erhalten. Oder: Mit 5 % H_2SO_4haltigem Wasser auskochen, heiss koliren, vom Bodensatz abgegossene Flüssigkeiten concentriren, Filtrat kochend mit NH_4OH fällen, Niederschlag trocknen, mit Aether ausziehen, verdunsten, Rückstand mit HCl aufnehmen und nochmals mit NH_4OH fällen.

Eigenschaften: Rhombische Prismen oder weisses Pulver, dessen Staub heftiges Niesen und ein Brennen im Schlunde veranlasst, welches in Wasser fast unlöslich, löslich in 3,5 Theilen Weingeist, wenig löslich in Glycerin und Petroleumäther, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzin ist, mit Säuren in Wasser lösliche Salze bildet. Die weingeistige Lösung lenkt polarisirtes Licht nicht ab und wird durch Platinchlorid nicht gefällt. Aus den wässrigen Salzlösungen des Veratrin wird dieses durch freie und kohlensaure Alkalien, wie alle in Wasser unlöslichen Alkaloide, wieder gefällt. Conc. Schwefelsäure löst das Veratrin mit gelber Farbe, die aber allmälig durch Orange in Ponceauroth übergeht; wird Rohrzucker aufgestreut, so erfolgt gelbe, grüne, dann prachtvolle blaue Färbung, die zuletzt in grau verschwindet (nur reines Veratrin zeigt die Blaufärbung); conc. Salzsäure löst es, unter geringer Erwärmung, ebenfalls zu einer blutrothen Flüssigkeit.

Die Familie der Papaveraceen liefert die, für die Pharmacie hochwichtigen, Opiumalkaloide.

Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$.

Vorkommen: Das Opium, der getrocknete Milchsaft der grünen Samenkapseln des Papaver somniferum, enthält das Morphin, neben einer Reihe anderer Alkaloide, vorzugsweise an Mekonsäure gebunden. Die Güte des Opium richtet sich nach seinem Gehalt an Morphin; es enthalten durchschnittlich:

Smyrna-	Opium	12 — 14 %.
Persisches	„	11 — 12 %.
Aegyptisches	„	5 — 6 %.
Ostindisches	„	5 — 7 %.
Europäisches	„	15 — 18 %.

Officinell ist das Smyrna-Opium, welches 10 % Morphium enthalten soll. Um den Morphiumgehalt im Opium zu bestimmen, existiren eine Menge von mehr oder weniger umständlichen und genauen Methoden. Zur Prüfung ist die von der Pharmacopöe vorgeschriebene Methode anzuwenden. Man bringe 8 g Opiumpulver mit 80 g Wasser zusammen, schüttle mitunter und filtrire nach einem halben Tage 42,5 g Flüssigkeit in ein Kölbchen ab. In dasselbe giebt man ferner 12 g Weingeist, 10 g Aether und 1 g Salmiakgeist, worauf man umschüttelt und das Kölbchen verstopft. Nachdem dasselbe einen Tag lang bei 10 bis 15° gestanden hat, sammelt man die ausgeschiedenen Krystalle von Morphin in bedecktem Trichter auf einem doppelten Filtrum von 10 cm Durchmesser, welches mit der oben erwähnten Mischung von Aether und Weingeist befeuchtet ist. 10 g derselben und schliesslich noch 10 g Aether werden ferner dazu verwendet, das Kölbchen auszuspülen und die Krystalle abzuwaschen. Nachdem das Kölbchen im Wasserbade völlig ausgetrocknet ist, wiegt man in demselben das ebenfalls getrocknete Morphin; es muss zwischen 40 und 44 cg betragen. 1 Th. des letzteren muss beim Schütteln mit 100 Th. Kalkwasser nach einigen Stunden in eine gelbliche Auflösung übergehen, welche durch allmäligen Zusatz von Chlorwasser dauernd braunroth, durch Eisenchloridlösung blau oder grün wird.

Hager lässt 2,5 Gramm Aetzkalk mit 15 Tropfen warmen Wassers zerfallen, und mit 6,5 Gramm Opiumpulver innig verreiben, sodann in ein Kölbchen schütten, welcher 65,0 Gramm Wasser enthält, gut durchschütteln und nun eine Stunde lang, unter öfterem Umschütteln, in einer Temperatur von 80 — 90° stehen. Unter diesen Umständen findet eine völlige Verbindung des vorhandenen Morphins mit dem Kalk statt. Nach der angegebenen Zeit wird durch ein, 10,5 cm Durchschnitt habendes, Filter in ein cylinderförmiges Glas, an welchem 50,0 cc Wasserinhalt markirt ist, filtrirt

und zwar bis an die Marke. Diese Flüssigkeit entspricht 5,0 Gramm Opium. Sie wird jetzt mit 2,0 Aether, dem 8 Tropfen Benzin zugesetzt sind, gut durchgeschüttelt und ihr nunmehr 4,5 Gramm Salmiak in reinster Form zugesetzt. Beim Lösen des Salmiaks entsteht Chlorcalcium, freies Ammon und Morphin, welches ausfällt. Nachdem die Mischung 3—4 Stunden bei einer Temperatur von 10—15° gestanden hat, wird der Niederschlag, unreines Morphin, gesammelt, bei 50° getrocknet und gewogen. Der Gewichtsmenge wird 0,1 abgerechnet für Unreinigkeiten, der Rest wird durch 5 dividirt, weil 5,0 Opium zur Bestimmung gelangten. Diese ausgezeichnete Methode ist von Schlosser (Archiv d. Pharm. Juni 1871) modificirt, aber kaum verbessert worden.

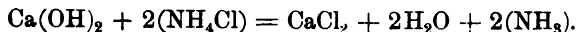
Maisch behandelt Opium zunächst mit warmem Benzin, um Narkotin und den kautschukartigen Bestandtheil zu entfernen. Das wieder getrocknete Opium wird mit Wasser deplacirt, so lange bis das Abfliessende fast farblos erscheint. Der Auszug von 5,0 Gramm Opium wird auf 15,0 Gramm eingeengt, mit gleichem Volum Alkohol vermischt und filtrirt. Dem Filtrat wird eine Mischung von 2,5 Gramm Ammonliquor mit 6,0 Gramm Alkohol zugesetzt, und zwar eine Hälfte derselben bald, die andere nach 6 Stunden. Nach 24 Stunden wird das gefällte Morphin gesammelt, getrocknet und gewogen.

Titrimetrische Methoden zur Morphiumbestimmung sind von Rieffer (mit Ferridcyankalium: Annalen d. Chem. 103, 271) und von Duflos (mit Jodkalium-Quecksilberjodidlösung; Handbuch der angewandten pharm. u. techn.-chem. Analyse etc. p. 223) angegeben.

Eine colorimetrische Prüfung, welche auf der Eigenschaft des Morphins, aus der Jodsäure Jod abzuscheiden, in Verbindung mit der Färbung, welche letzteres dem Chloroform ertheilt, beruht, ist von Stein angegeben (Archiv d. Pharm. Novbr. 1871). — Methoden von Merk, Schacht, Guibort u. A.

Auch das Extractum Opii und die Tinctura Opii sind in ähnlicher Weise, wie das Opium selbst zu prüfen.

Gewinnung: Nach Mohr. 10 Theile Opiumpulver werden dreimal mit je 30 Theilen Wasser kalt ausgezogen und die vereinigten Filtrate im Wasserbade bis auf 25 Theile eingedampft, sodann mit Kalkmilch (2,5 + 21,0) 15 Minuten lang gekocht und filtrirt; der Rückstand wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate werden nach dem Einengen mit 1 Theil Salmiak gekocht, so lange noch Ammoniak entweicht, sodann 8 Tage lang der Ruhe überlassen.



$$Ca(OH)_2 + 2(NH_4Cl) = CaCl_2 + 2H_2O + 2(NH_3).$$

Wie bereits bei der Hager'schen Prüfungsmethode erwähnt, bringt überschüssiger Kalk Morphium in Lösung; Salmiak zersetzt diese Kalkverbindung wieder und fällt das Alkaloid, unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von gelöst bleibendem Chlorcalcium. — Es wird durch Leinen filtrirt, das unreine Morphin in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, zur Krystallisation gebracht, die Krystalle in wenig Wasser gelöst, nochmals mit Kalküberschuss zersetzt und mit Salmiak wieder gefällt, schliesslich durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Selbstverständlich sind überall die Mutterlaugen nicht zu vergiessen, sondern durch Einengen etc. aus ihnen die Reste des Alkaloides zu gewinnen. Beim Eindampfen bildet sich stets etwas Calciumcarbonat; dieses nimmt Morphium auf, welches ebenfalls später durch Ausziehen mit Alkohol aus demselben erhalten werden kann. —

Dieser Methode ist vor allen Dingen deshalb der Vorzug vor anderen zu geben, weil beim Ausziehen mit kaltem Wasser nur Morphin gelöst wird, während bei Anwendung von Säuren oder Weingeist stets andere Alkaloide mit in Lösung gehen.

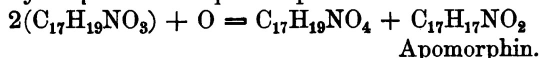
Nach Rumpf: Opium wird einmal mit dem vierfachen, sodann mit dem gleichen Gewicht Alkohol (70 %) extrahirt; die vereinigten Filtrate werden mit überschüssigem Ammoncarbonat geschüttelt — Narcotin fällt sofort aus — und wird durch schleunige Filtration vom Niederschlag geschieden; nach 8—10 Tagen ist auch das Morphin völlig auskrystallisirt.

Nach Merk: Kalt bereiteter, wässriger Opiumauszug wird durch Eindampfen concentrirt und, noch warm, mit überschüssiger Soda gefällt; der Niederschlag wird mit kaltem Wasser, dann mit kaltem Weingeist abgewaschen und vorsichtig, dass diese nicht vorwaltet, in verdünnter Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit Thierkohle behandelt, das Filtrat vorsichtig mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt.

Nach Robertson und Gregory: Opium wird einmal mit dem dreifachen, dann mit dem doppelten Gewicht kalten Wassers extrahirt; die Auszüge werden unter Zusatz von gepulvertem Marmor (0,1 vom Opium) zum Syrup verdunstet; nach Zusatz von Wasser (1,5 vom Opium) wird vom mekonsauren Calcium abfiltrirt und das Filtrat wiederum (auf 0,25 Volumen) eingedampft, sodann, noch warm, mit (0,05 vom Opium, im doppelten Volum Wasser gelöst) Chlorcalcium, unter Zusatz von Salzsäure (0,01 vom Opium) vermischt und 14 Tage lang der Ruhe überlassen. Auskrystallisirt salzsaures Morphin und Codein, von denen die dunkle Mutterlauge entfernt wird, welche zur Darstellung der anderen Opiumalkaloide benutzt werden kann. Die beiden erstgenannten Salze werden in Wasser gelöst, durch Behandeln mit Kohle entfärbt, und dem Filtrate Mor-

phin mit Ammoniak ausgefällt. Um das Codein zu gewinnen, wird das Filtrat eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle des salzsauren Codeins werden in Wasser gelöst, die Lösung nochmals mit Thierkohle behandelt und das Filtrat mit Aetznatron zersetzt; das so gefällte Codein wird endlich durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder wasserhaltigem Aether gereinigt.

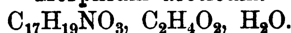
Eigenschaften: Weisse, glänzende, luftbeständige, nadelförmige Prismen von alkalischer Reaction und bitterem Geschmack, welche wenig löslich in Wasser, löslich in Weingeist, verdünnten Säuren (zu Salzen), Alkalilösungen, Kalk- und Barytwasser, weniger in Ammoniak, unlöslich in Aether sind und, auf Platinblech erhitzt, ohne jeden Rückstand verbrennen müssen. Sie enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 120° entweicht. Conc. Schwefelsäure löst das Morphin farblos; wird die Lösung aber erhitzt, so entsteht nach dem Erkalten, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure, Salpeter, chlorsaures Kalium oder Chlorwasser, eine langanhaltende blutrothe Färbung (Bildung von Apomorphin). Morphium oder dessen Salze mit H_2SO_4 angerieben und mit wenig Zucker bestreut, erzeugt eine Rosafärbung. Morphiumsalze sind in Wasser und Weingeist löslich. Ihre Lösungen werden durch Alkalien gefällt, der Niederschlag ist löslich im Ueberschuss; auch kohlensaure Alkalien fällen die Lösungen, der Niederschlag ist aber nicht löslich im Ueberschuss. Conc. Salpetersäure bewirkt in conc. Lösungen der Morphinsalze erst eine gelbe, dann rothwerdende Färbung. Neutrales Eisenchlorid färbt neutrale Lösungen dunkelblau, später schmutzig grün werdend. Jodsäure wird durch Morphinsalzlösungen, unter Ausscheidung von Jod, reducirt. Auflösungen von Titan-, Wolfram- und Molybdänsäure sind sehr scharfe Reagentien für Morphium und dessen Salze; man löst das Morphiumsalz kalt in conc. H_2SO_4 und setzt ein kleines Stück des betreffenden Reagenzes Substanz zu; es erfolgt Färbung in folgender Skala: violett, blau, grün, gelb, blassrosa. Bei der Oxydation spaltet sich das Morphium in Oxymorphin und Apomorphin:



$$2(C_{17}H_{19}NO_3) + O = C_{17}H_{19}NO_4 + \underset{\text{Apomorphin.}}{C_{17}H_{17}NO_2}$$

Morphinsalze bewirken in Jodsäurelösungen (jodsaures Kalium, mit H_2SO_4 angesäuert) Abscheidung von Jod (Gelbfärbung, Erkennung durch Stärkekleister oder Schütteln mit Chloroform). Diese Reaktion wird von keinem anderen Alkoloid hervorgerufen.

Morphium aceticum.

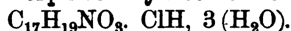


$C_{17}H_{19}NO_3,\ C_2H_4O_2,\ H_2O.$

Man erhält es durch Lösen von Morphin in verdünnter, überschüssiger Essigsäure und Verdunstenlassen ohne Anwendung von

künstlicher Wärme (neben Schwefelsäure). Amorphe Masse, welche, zerrieben, ein weissliches, nach Essigsäure riechendes, bitter schmeckendes Pulver darstellt, welches in 18 Theilen Weingeist und in 24 Theilen Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure, klar löslich ist, aus concentrirten Lösungen bei sehr langem Stehen in glänzenden Nadeln krystallisirt und in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren ist. Unbeständiges Präparat wegen Verdampfung der Essigsäure und Bildung basischen Salzes.

Morphium hydrochlorium.



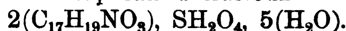
$C_{17}H_{19}NO_3 . ClH, 3(H_2O).$

Weisse, seidenglänzende, luftbeständige Prismen, welche in 20—25 Theilen Wasser, in 20 Th. Glycerin, in 35—40 Theilen Weingeist zu neutralen Flüssigkeiten löslich sind und erhalten werden durch Neutralisirung einer Morphinlösung mit verdünnter Salzsäure und Krystallisirenlassen. — Mit 6 Th. Zucker gemischt, löst sich das Salz in conc. H_2SO_4 beim Erwärmen purpurroth.

Prüfung auf Codeïn und Narceïn: die wässrige Lösung, mit überschüssigem Kalkwasser versetzt, darf beim Schütteln mit Aether an diesen Nichts abgeben (Verdampfen!).

Dieses Salz kommt fast immer in würfelförmigen Stücken in den Handel, um schon durch die äussere Form Verwechselungen vorzubeugen.

Morphium sulfuricum.



$2(C_{17}H_{19}NO_3), SH_2O_4, 5(H_2O).$

In ähnlicher Weise, wie das Hydrochlorat, zu erhalten. Das Morphiumsulfat ist in 14,5 Theilen Wasser löslich und enthält 12 Theile Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

Apomorphinum hydrochloricum.



$C_{17}H_{17}NO_2, ClH.$

Beim mehrstündigen Erhitzen des Morphins mit überschüssiger conc. Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren ensteht, unter Abscheidung von H_2O, Apomorphin. Man setzt der Flüssigkeit Natriumbicarbonat zu und entzieht derselben das Alkaloid durch Schütteln mit Aether oder Chloroform. Der mit Salzsäure versetzten, ätherischen Lösung krystallisirt beim Verdampfen das Hydrochlorat aus. — Das Apomorphin ist leicht löslich in Wasser, kohlensäurehaltigem Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform. Es färbt sich (wie auch die wässrige Lösung) an der Luft bald grün und ist dann nicht mehr vollständig in Wasser löslich. Grüne Lösungen färben Alkohol grün, Aether und Benzol purpurroth, Chloroform violett. Aus der wässrigen Lösung scheidet Natriumbicarbonat reines Apo-

morphin ab. Eisenchlorid bewirkt Amethystfärbung, Salpetersäure blutrothe Färbung, Silberlösung wird reducirt. Goldchlorid bewirkt einen dem Goldpurpur ähnlichen Niederschlag, Jodjodkalium einen blutrothen, beim Kochen verschwindenden Niederschlag; ferner werden Niederschläge bewirkt durch Rhodankalium, Ferro- und Ferridcyankalium, Gerbsäure, Pikrinsalpetersäure, Kupfersulfat, Bleiessig, arsenige Säure und Baryumacetat.

Codein $C_{18}H_{21}NO_3, H_2O$.

Vorkommen: Im Opium (bis $^1/_3$ %).

Gewinnung: Die Darstellung des Codein ist bereits bei der Morphiumgewinnung nach der Methode von Robertson und Gregory angegeben; aus Aether krystallisirt es krystallwasserfrei.

Eigenschaften: Weisse oder gelblichweisse, durchscheinende Rhomboëder, alkalischer Reaction, welche beim Erhitzen mit Wasser vor der Lösung schmelzen, in 80 Theilen Wasser, leichter in Weingeist, Aether und Chloroform, auch in Ammoniakliquor und in verdünnten Säuren (zu Salzen) löslich sind und beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verbrennen müssen. Die Lösungen wirken linksdrehend. Conc. Schwefelsäure löst Codein farblos, in der Wärme grün werdend; auf Zusatz einer Spur Eisenchloridlösung entsteht eine bläuliche Färbung, beim Erwärmen roth werdend. Salpetersäure löst es gelb.

Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$.

Vorkommen: Im Opium.

Gewinnung: Aus der bei der Robertson-Gregory'schen Morphin- und Codeingewinnungsmethode verbleibenden Mutterlauge wird unreines Narcotin mit Ammoniak gefällt, gut ausgepresst und wiederholt mit Wasser gewaschen, sodann mit Alkohol ausgekocht und zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle werden mit Kalilauge gewaschen und endlich aus Weingeist umkrystallisirt.

Eigenschaften: Farb-, geruch- und geschmacklose Prismen, welche wenig in Wasser und kaltem Weingeist, leichter in Aether, leicht in Chloroform löslich sind. Conc. Schwefelsäure löst beim Erwärmen gelb, welche Farbe nach dem Erhitzen auf Zusatz einer Spur salpetersäurehaltiger Schwefelsäure in Roth übergeht. Conc. Salpetersäure löst beim Erwärmen gelb. Narcotinsalzlösungen werden durch Chlorwasser grüngelb, welche Farbe auf Zusatz von Ammoniak in's Fleischrothe übergeht. Bei Einwirkung oxydirender Substanzen tritt Zersetzung ein:



$$C_{22}H_{23}NO_7 + O = \underbrace{C_{12}H_{13}NO_3}_{\text{Cotarnin.}} + \underbrace{C_{10}H_{10}O_5}_{\text{Opiumsäure.}},$$

von denen beim Kochen sich letztere wiederum spaltet:



$$2(C_{10}H_{10}O_5) = \underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Meconin.}} + \underbrace{C_{10}H_{10}O_6}_{\text{Hemipinsäure.}}$$

Die folgenden Alkaloide, welche theils von Hesse aus dem Opium dargestellt, theils auf's Neue untersucht worden sind (Archiv d. Pharm. April u. Mai 1872), welche aber als Arzneikörper bisher keinen Eingang gefunden haben, mögen hier in Uebereinstimmung mit der Zusammenstellung von Ludwig (Archiv d. Pharm. Juli 1872) kurz angeführt werden.

Hydrokotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$. Monokline Krystalle, bei 50° schmelzend.

Narcein $C_{23}H_{29}NO_9$. Farblose, in Wasser lösliche, Krystalle.

Thebain $C_{19}H_{21}NO_3$, H_2O. Farblose Blätter, aus diesen:

Thebenin $C_{19}H_{21}NO_3$ und

Thebaicin $C_{19}H_{21}NO_3$, isomere.

Pseudomorphin $C_{17}H_{19}NO_4$ + Aq. Seidenglänzende, zarte Krystalle.

Meconidin $C_{21}H_{23}NO_4$, Bestandtheil des Porphyroxin von Merk.

Papaverin $C_{21}H_{21}NO_4$. Farblose Prismen.

Kryptopin $C_{21}H_{23}NO_5$. Starke Base, krystallisirbar.

Kodamin $C_{20}H_{25}NO_4$. Farblose Krystalle.

Laudanin $C_{20}H_{25}NO_4$. Farblose, sechsseitige Prismen.

Lanthopin $C_{23}H_{25}NO_4$. Mikroskopische Krystalle.

Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$. Warzenförmig vereinigte, kleine Prismen.

Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$. Weisse, leichte, krystallinische Flocken.

Die Familie der Strychnaceen liefert folgende Alkaloide:

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Vorkommen: In allen Strychnosarten, besonders in den Krähenaugen, der falschen Angosturarinde, dem Schlangenholz, den Ignatiusbohnen, stets gemeinschaftlich mit Brucin, an Igasursäure und mineralische Säuren gebunden. Der Strychningehalt der Ignatiusbohnen soll bis 1,5 %, der der Brechnüsse bis 0,5 % betragen.

Darstellung: Brechnüsse werden mit schwachem (30 — 40 %) Weingeist gekocht, dann scharf getrocknet und gepulvert. Das Pulver wird wiederholt mit schwachem Weingeist ausgekocht, von

dem Auszuge wird der Weingeist abgetrieben, der Rückstand wird mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, sodann stark concentrirt, mit 0,02 Theilen vom Gewicht der verwendeten Brechnüsse Magnesia vermischt und acht Tage lang der Ruhe überlassen. Der zerriebene Brei wird mit Weingeist (80 %) ausgekocht, und dieser zum grössten Theil wieder abgetrieben; dem Rest krystallisirt Strychnin aus, während Brucin gelöst bleibt. Das Strychnin wird, behufs seiner völligen Reinigung von Brucin, in einer eben hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, welcher Lösung beim Eindampfen zunächst kleine Nadeln des Strychninnitrates (Strychninum nitricum), sodann erst grosse Prismen des Brucinsalzes auskrystallisiren.

Eigenschaften: Kleine, farblose, luftbeständige, rhombische Prismen, welche sehr bitter schmecken, in Wasser, Alkohol, Glycerin, Benzol und Aether sehr wenig, mehr in wässrigem Weingeist (in 70 % haltigem zu 5 %) und leicht in Chloroform, auch in verdünnten Säuren (zu Salzen) löslich sind. Die weingeistige Lösung reagirt stark alkalisch und wirkt optisch links drehend; Aetzkalilösung giebt einen, im Ueberschuss nicht löslichen, Niederschlag (Unterschied von Morphin). Das Strychnin ist in kalter conc. Schwefelsäure farblos löslich; nach Zusatz oxydirender Substanzen, besonders des Kaliumbichromates oder des Ceroxydes (Sonnenschein) entsteht eine blaue oder violette Färbung, welche bei ersterem durch Roth in Grün übergeht, bei letzterem Carmoisin wird. Kalte conc. Salpetersäure löst Strychnin farblos; beim Erwärmen entsteht gelbe Färbung. Verdünnte Salpetersäure muss Strychnin farblos lösen (Rothfärbung, die bei Zusatz von Zinnchlorür violett würde, würde Brucin andeuten). Setzt man einer kochenden Lösung des Strychnin oder seiner Salze in Salzsäure eine Spur HNO_3 oder $KaNO_3$ zu, so erfolgt blutrothe Färbung. — H_2S scheidet aus kalt gesättigter, weingeistiger Lösung gelbe Nadeln ab. Die Strychninsalze sind neutral, krystallisirbar, in Wasser und Weingeist löslich, in Aether unlöslich. Ihre wässrige Lösung wird durch Chlorwasser oder Bromdampf weiss gefällt. Auf Platinblech erhitzt, verbrennen sie, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Strychninum nitricum.



$C_{21}H_{22}N_2O_2, NHO_3$.

Gewinnung: Wie beim Strychnin beschrieben.

Eigenschaften: Farblose, seidenglänzende, harte, nadelförmige Krystalle, welche in 60 Theilen kaltem, in 3 Theilen heissem Wasser, in 30 Theilen Glycerin, in 88 Theilen Alkohol, mehr löslich in wässrigem Weingeist sind, aus ihrer Lösung durch Aetzalkalien

gefällt werden, im Uebrigen die Reactionen des reinen Strychnin gewähren, beim Kochen in Salzsäure tiefe Röthung bewirken.

Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $4(H_2O)$.

Gewinnung: Die, bei der Bereitung des Strychnin verbleibende Mutterlauge wird mit Oxalsäure gesättigt und zur Krystallisation gebracht; die gesammelten Krystalle des Brucinoxalates werden in Wasser gelöst, mit Kalk oder Magnesia zersetzt, der Niederschlag wird mit Weingeist ausgezogen und der Auszug zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften: Grosse Prismen (aus Weingeist) oder kleine Blättchen (aus Wasser), welche schwer löslich sind in Wasser, leichter in Weingeist und Chloroform, unlöslich in Aether. Conc. Schwefelsäure löst es farblos; Chlorwasser löst es violett, dann kirschroth, bei Zusatz von Ammoniak geht die Farbe in braun über. Conc. Salpeteräure löst Brucin und seine Salze mit scharlachrother Färbung, welche auf Zusatz von Zinnchlorür oder Schwefelammonium in violett übergeht.

Curarin?

Vorkommen: Neben Strychnin im Curare, dem Amerikanischen Pfeilgift.

Gewinnung: Curare wird, unter Zusatz von etwas trockener Soda, mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abgetrieben, der Rückstand in Wasser gelöst, das Filtrat mit Mercuriumchlorid versetzt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht; es resultirt das salzsaure Salz (Preyer). Oder: man fällt mit Kaliumquecksilberjodid, zersetzt den Niederschlag mit H_2S, concentrirt das Filtrat, trocknet zur Zerlegung des jodsauren Salzes mit Bleioxyd ein, zieht mit Alkohol aus und fällt aus dem concentrirten Filtrat mit wasserfreien Aether. Aus Chloroformlösung werden Krystalle erhalten.

Eigenschaften: Vierseitige, farblose, hygroscopische Prismen, welche bitter schmecken, alkalisch reagiren, in Wasser und Weingeist leicht, schwerer löslich in Chloroform, unlöslich in Aether und Benzin sind. Conc. Schwefelsäure löst es blau (nach Dragendorf roth); bei Zusatz von Kaliumbichromat entsteht dieselbe Farbenscala, wie beim Strychnin. Conc. Salpetersäure färbt es purpurroth. Es unterscheidet sich vom Strychnin durch seine Löslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Benzin; ferner wird Curarin aus seinen Lösungen durch Jodkalium und Kalium-Platincyanid amorph, Strychnin krystallinisch gefällt. (Flückiger.)

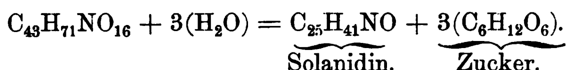
Die Familie der Solanaceen zählt eine Reihe von Giftpflanzen zu den ihren, welche folgende Alkaloide liefern.

Solanin $C_{43}H_{71}NO_{16}$.

Vorkommen: Im Kraut und in den unreifen Knollen der Solaneen, vorzugsweise in den im Finstern ausgewachsenen, Keimen der Knollen des Solanum tuberosum.

Gewinnung: Frisch gesammelte und getrocknete Kartoffelkeime werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen; der noch siedend heisse Auszug wird mit Ammoniakliquor gefällt und der Niederschlag mit heissem Weingeist (85 %) ausgezogen; beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Solanin in feinen, seidenglänzenden Krystallen aus.

Eigenschaften: Das Solanin ist eigentlich ein stickstoffhaltiges Glycosid, denn es spaltet sich bei der Behandlung mit verdünnten Säuren folgendermassen:



$$C_{43}H_{71}NO_{16} + 3(H_2O) = \underbrace{C_{25}H_{41}NO}_{\text{Solanidin.}} + \underbrace{3(C_6H_{12}O_6)}_{\text{Zucker.}}.$$

Man kann es aber mit zu den Alkaloiden rechnen wegen seiner alkalischen Reaction, seiner giftigen Wirkung auf den thierischen Organismus, seiner Eigenschaft, mit Säuren Salze zu bilden, seines Allgemeinverhaltens zu Reagentien. — Es ist schwer löslich in Wasser und in Aether, leichter in Weingeist, am besten in heissem Amylalkohol. Conc. Schwefelsäure löst es fleischfarben, welche Farbe auf Zusatz von Kaliumbichromat durch Blau in Grün übergeht.

Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$.

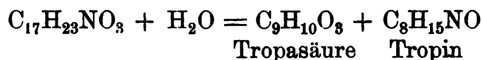
(Daturin).

Vorkommen: Im Kraute, in den Wurzeln und Früchten der Atropa Belladonna L. bis zu 0,5 % in Form eines Salzes, in den Samen des Datura Stramonium L., in Mandragoraarten.

Gewinnung: Aus frischem Kraut, nach Rabourdin. Der, aus den zur Blüthezeit gesammelten Pflanzen ausgepresste, Saft wird auf 80—90° erhitzt, um das Albumin zu fällen. Vom Filtrate wird je 1 Liter mit 4,0 Gramm Aetzkali und 30,0 Gramm Chloroform vermischt, gut durchgeschüttelt und das Chloroform nach halbstündigem Stehen mittelst eines Scheidetrichters abgelassen und abdestillirt. Der Rückstand wird in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Kaliumcarbonat zersetzt, und das ausgefällte Alkaloid aus Alkohol umkrystallisirt — Aus trockenen gepulverten Wurzeln wird das Alkaloid gewöhnlich durch Erschöpfen derselben mit Weingeist, Schütteln des Auszuges mit Kalk (auf 25 Theile Wurzeln 1 Theil CaO), Ausfällen des über-

schüssig zugesetzten Kalkes mit Schwefelsäure im Ueberschuss, Eindampfen und weitere Behandlung des Filtrates erhalten. Die weitere Behandlung besteht in Schütteln der Flüssigkeit mit Chloroform, welches Oel, Harze, Farbstoffe etc., aber nicht die schwefelsaure Base löst, Zersetzen der entfärbten Lösung mit Aetzkalium und Schütteln mit neuen Mengen Chloroform, welches nunmehr das Alkaloid löst und bei freiwilligem Verdampfen wieder ausscheidet. Die Reinigung geschieht durch Behandlung der weingeistigen Lösung mit Thierkohle, wobei jedoch stets etwas Stoff verloren geht, und freiwilliges Verdampfen des Filtrates (der Rest unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure).

Eigenschaften: Farblose, seidenglänzende Krystalle, oder ein gelblich weisses Pulver, von ekelerregendem Geschmack, alkalischer Reaction, welches schwer löslich ist in Wasser (ca. 300 Th.), Schwefelkohlenstoff und Oelen, löslicher in Weingeist, Aether, Glycerin und Benzol, sehr leicht in Chloroform löslich ist, beim Erhitzen auf Platinblech ohne jeden Rückstand verbrennen muss. Das Atropin bildet mit Säuren in Wasser und Weingeist lösliche Salze, aus welchen Lösungen es durch kohlensaure Alkalien gefällt wird, sich jedoch im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst. Die Lösungen des Atropins, wie die seiner Salze, rufen, auch in kleinster Quantität, innerlich oder äusserlich applicirt, Erweiterung der Pupille hervor. Die wässrige Lösung der Atropinsalze wirkt schwach linksdrehend, die des reinen Atropins nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst es farblos, beim Erwärmen bräunlich. Conc. Salpetersäure löst Atropin farblos. Bei vorsichtigem Erwärmen (vide Tabelle) mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird ein Orchideen-event- Spiräengeruch entwickelt. Jod-Jodkalium bewirkt in salzsauren Lösungen die Ausscheidung glänzender, meergrüner Krystalle (aber langsam). Die Lösung des schwefelsauren Salzes wird durch Goldchlorid schwefelgelb, krystallinisch gefällt (Duflos). — Beim Erhitzen mit wasserabgebenden Substanzen (Salzsäure, Barytlösung) wird es gespalten:



$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{15}NO$$

Tropasäure Tropin

von welchen das letztere in wohlgebildeten Krystallen zu erhalten ist, aber nicht auf die Pupille einwirkt, die erstere mit Basen Salze bildet.

Bei der Einwirkung oxydirender Substanzen auf Atropin wird Benzoësäure gebildet (leichter aus Tropasäure).

Atropinum sulfuricum.



$2\,(C_{17}H_{23}NO_3),\ SH_2O_4.$

Gewinnung: In eine erwärmte Mischung von 1 Th. Schwefelsäure mit 2—3 Theilen Weingeist wird Atropin bis zur völligen

Sättigung eingetragen und die Lösung der freiwilligen Verdunstung unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure überlassen, oder (nach Schwanert) eine Lösung von 2,89 Theilen Atropin in absolutem Alkohol wird mit einer Mischung von 8 Theilen absolutem Alkohol mit 0,5 Theilen off. Schwefelsäure vereinigt, und der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Eigenschaften: Weisses, krystallinisches, ekelhaft bitter schmeckendes, neutral reagirendes Pulver, welches leicht löslich in Wasser oder Weingeist ist, im Uebrigen die Reactionen des reinen Atropins gewährt.

Erkennung: Zu 0,1 g, welches in einem Glasröhrchen bis zum Auftreten weisser Nebel erhitzt wird, gebe man 1,5 g H_2SO_4 und erwärme bis zur beginnenden Bräunung; sofortiger Zusatz von 2 cc Wasser ruft die Entwickelung eines angenehmen, höchst eigenthümlichen Geruches hervor und fügt man nun ein Körnchen Kaliumpermanganat hinzu, so entwickelt sich Geruch nach Bittermandelöl (Pharm.).

Homatropin.

Dieses neuerdings in der Augenheilkunde angewendete Mittel wird folgendermassen gewonnen. Mandelsäure wird mit Tropin gesättigt, HCl zugesetzt und die Mischung im Wasserbade mehrere Tage lang erwärmt, mit Ka_2CO_3 zersetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Letzterem wird die Base durch Schütteln mit verdünnter Bromwasserstoffsäure entzogen und zur Krystallisation gebracht. Das Hydrobromid wird durch Umkrystallisiren gereinigt resp. mit Aetzammon zersetzt.

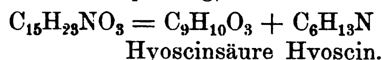
Hyoscyamin $C_{15}H_{23}NO_3$.

Vorkommen: Im Kraut und Samen des Hyoscyamus niger L.

Gewinnung: Die durch Ausziehen mit Petroleumäther vom fetten Oel (25 %) befreiten Samen werden mit, mit Schwefelsäure angesäuertem, Weingeist (80 %) ausgezogen, vom Auszuge wird der Weingeist abgetrieben und der Rückstand mit überschüssigem Aetzkalk eingetrocknet; der zerriebene Trockenrückstand wird mit Aether oder Chloroform ausgezogen und der Auszug unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Eigenschaften: Farblose, wachsähnliche Krystalle, welche alkalisch reagiren, leicht löslich in Wasser, auch in Weingeist, Aether, Chloroform und Benzol sind, und, gelöst, wie das Atropin, Pupillenerweiterung hervorrufen. Mit Säuren werden krystallisirbare Salze gebildet. Die allgemeinen Reagentien für Alkaloide

Jodlösung, Gerbsäure, Quecksilber-, Platin- und Goldchlorid bewirken Niederschläge der Lösungen; der durch Goldchlorid bewirkte Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Beim Erhitzen des Hyoscyamins tritt zuerst ein eigenthümlich, narkotischer, später der Geruch nach Benzoyl- oder Salicylverbindungen auf (Höhn). Bei Behandlung mit Salzsäure oder Barytlösung erleidet das Alkaloid eine Spaltung, ähnlich dem Atropin (Höhn):



$$C_{15}H_{23}NO_3 = C_9H_{10}O_3 + C_6H_{13}N$$

Hyoscinsäure Hyoscin.

Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$.

Vorkommen: In Nicotianaarten.

Gewinnung: Tabak wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1 %) kalt ausgezogen, der Auszug concentrirt und mit Kalilauge der Destillation unterworfen. Das in der Vorlage befindliche unreine Alkaloid wird an Oxalsäure gebunden, eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Nicotinoxalatlösung wird bis auf ein Minimum eingedampft und mit Aether und Kalilauge durchgeschüttelt. Von der ätherischen Nicotinlösung wird zunächst im Wasserbade der Aether abgetrieben; der Rest wird durch Rectification (bei 180°) gereinigt.

Eigenschaften: Farblose, stark narkotisch, tabakähnlich riechende, stechend schmeckende, alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche in Wasser, Weingeist, Aether und fetten Oelen leicht löslich, optisch linksdrehend (Unterschied von Coniin) wirksam ist und mit Säuren Salze bildet, welche in Wasser und Weingeist löslich, in Aether unlöslich, dabei aber leicht zersetzbar sind. — Spec. Gew. 1,027 bei 15°, Siedepunkt zwischen 150—200°, darüber hinaus zersetzbar. Die wässrige Lösung wird durch Bromdampf und Chlorwasser nicht getrübt; die Dämpfe entzünden sich nicht an einer Flamme. Die allgemeinen Reagentien für Alkaloide rufen in wässrigen und salzsauren Nicotinlösungen Niederschläge hervor. Das salzsaure Nicotin wird von Chlor in eine gut krystallisirte Chlorverbindung übergeführt, welche in Wasser und Weingeist nicht mehr löslich ist. Mit Brom entsteht eine rothe, gut krystallisirbare Verbindung, welche durch NH_4HO in farbloses Dibromnicotin übergeführt wird. Aus ätherischer Lösung werden auf Zusatz von ätherischer Jodlösung Roussin'sche Krystalle erhalten. Conc. Salzsäure löst Nicotin beim Erwärmen violett, welche Farbe auf Zusatz von Salpetersäure in Orange übergeht.

Die Familie der Umbelliferen, so gross sie ist, hat verhältnissmässig nur wenig Giftpflanzen aufzuweisen. Von Alkaloiden, welche diese liefern, ist nur eines wichtig und näher bekannt, das

Coniin $C_8H_{17}N$.

Vorkommen: Neben Conhydrin, an organische Säuren gebunden, in allen Theilen des Conium maculatum L., vorzugsweise in den noch nicht völlig reifen Früchten desselben, bis zu 0,2 %.

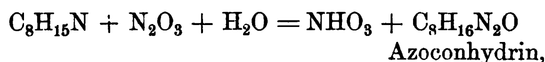
Gewinnung: Die zerquetschten Dolden des gefleckten Schierlings werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, der Auszug wird mit Kalk zersetzt und der Destillation unterworfen. Das alkalische Destillat wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert, zum Syrup eingedampft, der Syrup mit Alkohol ausgezogen. Das alkoholische, die schwefelsaure Base enthaltende, Filtrat wird nochmals concentrirt, mit Aetzkalium zersetzt und nun erst mit Aether geschüttelt. Von der ätherischen Lösung der beiden Basen wird zunächst der Aether im Wasserbade abgetrieben; die Retorte wird sodann, unter continuirlichem Einleiten von Wasserstoffgas durch einen Tubus, mit eingehängtem Thermometer einer Temperatur von 100—110° ausgesetzt, um letzte Spuren Alkohol und Wasser auszutreiben, sodann bei schnellem Erhitzen auf 150° die Vorlage gewechselt und das zwischen 160 bis 180° Uebergehende als reines Coniin gesammelt; erst zuletzt, und bei noch höherer Temperatur geht Conhydrin mit über.

Eigenschaften: Das reine Coniin ist eine farblose Flüssigkeit, welche jedoch mit der Zeit gelblich wird und schliesslich völlig verharzt. Es riecht eigenthümlich widerlich, nach Mäuseharn, schmeckt scharf, ist löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, fetten Oelen und in 100 Theilen kaltem Wasser und vermag kleine Quantitäten Schwefel zu lösen. Spec. Gew. 0,89 (Pharm.), Siedepunkt 163,5°. Die, alkalisch reagirende, wässrige Lösung (1 : 100) wird beim Erwärmen trübe, weil das Coniin in warmem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem, und wirkt rechtsdrehend. Die Dämpfe sind brennbar.

Coniin vermag in der Kälte eine grosse Quantität Wasser zu lösen und wird in diesem Falle beim Erwärmen trübe. Es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, mehr mit Wasserdämpfen; bei Abschluss der Luft — in einer Wasserstoffatmosphäre — ist es unzersetzt flüchtig; beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich und muss ohne Rückstand verbrennen. Mit Säuren bildet es leicht zerfliessliche Salze, welche löslich in Wasser und in Weingeist, unlöslich in Aether sind. Das Coniin unterscheidet sich von anderen Alkaloiden vor allen Dingen dadurch, dass seine salzsaure, wässrige Lösung durch Platinchlorid nicht gefällt wird. Coniin, mit Salzsäure betupft, liefert ziemlich beständige Krystalle des Hydrochlorates. Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Jodjodkaliumlösung, Gerbsäure und Chlorwasser fällen Coniinlösungen. Weingeistige

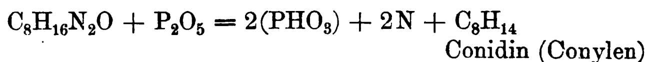
Coniinlösung, mit weingeistiger Platinchloridlösung vermischt, liefert, im Vacuum verdampft, dunkelrothe, säulenförmige Krystalle. Silberlösung und Goldlösung werden reducirt (Schiff), Eiweisslösung wird coagulirt und viele Metalle werden aus ihren Oxydlösungen gefällt, wie durch Ammon. Bei der Behandlung mit oxydirenden Substanzen entsteht Buttersäure. Trocknes Salzsäuregas färbt Coniin erst purpurroth, dann indigblau; conc. Schwefelsäure färbt es purpurroth, dann olivengrün; conc. Salpetersäure färbt es beim Erwärmen blutroth. Bei Annäherung eines Glasstabes, welcher mit Salzsäure befeuchtet ist, entstehen weisse Nebel.

Man betrachtet das Coniin als eine Imidbase, abzuleiten vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, in welchem 2H ersetzt sind durch das zweiatomige Radical C_8H_{16}. Bei Einwirkung von Salpetrigsäure-Anhydrid entsteht Azoconhydrin (Nitrosoconiin)



$$C_8H_{15}N + N_2O_3 + H_2O = NHO_3 + \underset{\text{Azoconhydrin,}}{C_8H_{16}N_2O}$$

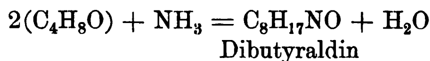
welches bei Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid in Conidin (Conylen) übergeht



$$C_8H_{16}N_2O + P_2O_5 = 2(PHO_3) + 2N + \underset{\text{Conidin (Conylen)}}{C_8H_{14}}$$

An Stelle des noch unabgesättigten Wasserstoffatoms lassen sich einatomige Alkoholradicale substituiren, so z. B. $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\CH_3\end{matrix}\right\}N$, Methyl-Coniin, ein häufiger Begleiter des käuflichen Coniins; $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, Aethyl-Coniin.

Schiff glaubte, das Coniin synthetisch dargestellt zu haben durch Einwirkenlassen von weingeistigem Ammoniak auf normalen Butylaldehyd:



$$2(C_4H_8O) + NH_3 = \underset{\text{Dibutyraldin}}{C_8H_{17}NO} + H_2O$$

und trockene Destillation des gebildeten Körpers:



$$C_8H_{17}NO = H_2O + \underbrace{C_8H_{15}N}$$

(Annal. d. Chem. und Pharm. März 1871, pag. 352—362).

Die physiologischen Wirkungen dieses künstlichen Coniin sind von Schiff's Bruder untersucht und mit dem natürlichen im Allgemeinen übereinstimmend befunden worden. Die physikalischen

Eigenschaften sind überall übereinstimmend. Die chemischen Eigenschaften weichen stellenweise von einander ab. Das Dibutyraldin ist dem Conhydrin isomer ($C_8H_{15}N + H_2O$); ob hier aber eine Identität vorliegt, ist bisher noch nicht nachgewiesen. Schiff selbst hat später die Erklärung abgegeben, dass er seine künstliche Base nicht für Coniin anerkenne, zumal nach A. W. Hoffmanns Feststellungen dem Coniin die Formel $C_8H_{17}N$ zukommt.

Bromconiin.

Durch Neutralisation mit HBr werden farblose Krystalle mit 60 % Coniingehalt erhalten.

Ein sehr heftig wirkendes Gift, welchem vielleicht auch basische Eigenschaften zukommen, ist in allen Theilen, besonders aber in der Wurzel der Cicuta virosa L. enthalten. Dieser Körper figurirt unter dem Namen Cicutin in den Lehrbüchern der Chemie, ist aber bisher weder isolirt, noch genügend beschrieben worden. Verfasser wünscht die allgemeine Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand zu lenken, weil, abgesehen von den vielen, in Giftlehren verzeichneten Fällen, ihm selber zwei Vergiftungsfälle mit tödtlichem Ausgange vorgekommen sind und in einem dieser Fälle aus den Leichentheilen eine dem Coniin höchst ähnliche Substanz abgeschieden werden konnte.

Die Familie der Ranunculaceen liefert das

Aconitin $C_{33}H_{43}NO_{12}$.

Vorkommen: In den meisten Aconitarten, an Pflanzen-(Aconit-)säure gebunden.

Gewinnung: Deutsches Aconitin wird erhalten durch Ausziehen der grob gestossenen Wurzelknollen mit schwefelsäurehaltigem Weingeist (85 %), Abziehen des Weingeistes von dem filtrirten Auszuge, Abstumpfen des Restes mit Soda und Eintrocknen mit Magnesia. Der zerriebene Trockenrückstand wird mit Aether geschüttelt, der Aether von dem Auszuge abgezogen, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, mit Ammoniak gefällt, das Aconitin gesammelt und getrocknet. Zur Verwendung kommen überwiegend die Knollen des Aconitum Napellus L. (Formel: $C_{30}H_{47}NO_7$ v. Planta.)

Englisches Aconitin von Morson wird im Wesentlichen nach derselben Methode, unter Anwendung der Knollen anderer Aconitarten, bereitet. (Formel wie oben, Wright.)

Französisches Aconitin, nach Duquesnel, wiederum aus anderen Aconitarten bereitet, wird folgendermassen dargestellt. Die gepulverten Aconitkollen werden mit sehr starkem Weingeist unter

Zusatz von 1 % Weinsäure ausgezogen; der Weingeist wird vom Auszuge bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur, und unter Abschluss der Luft, abgetrieben. Die wässrige Lösung wird durch Schütteln mit Aether vom Farbstoff etc. befreit, mit Kaliumbicarbonat übersättigt und wieder mit Aether geschüttelt. Dieser ätherischen Lösung, welche noch mit Petroleumäther versetzt wird, krystallisirt das Alkaloid in farblosen, rhombischen Tafeln aus. (Compt. rend. 73, 207.) (Formel: $C_{27}H_{40}NO_{10}$, Duquesnel.)

Eigenschaften: Deutsches Aconitin stellt ein gelblich weisses Pulver dar, welches bitter schmeckt, später ein Kratzen im Schlunde, ähnlich wie bei Veratrin, zurücklässt, alkalisch reagirt, unlöslich in Petroleumäther, in Wasser sehr schwer, leichter löslich ist in Weingeist, Aether und Chloroform, in verdünnten Säuren zu Salzen. In heissem Wasser wird es zu einer harzähnlichen Masse, die sich allmälig (1 : 50) löst. Schmelzpunkt bei 80°. Conc. Schwefelsäure löst es mit gelbrother Farbe, die nach 24 Stunden in Braunroth übergeht. Mit Phosphorsäure im Dampfbade erwärmt, nimmt die Flüssigkeit violette Farbe an.

Englisches Aconitin (Napellin) schmeckt zwar scharf, aber nicht bitter, krystallisirt aus ätherischer Lösung (das Morson'sche), schmilzt nicht in heissem Wasser zur harzähnlichen Masse und wird von conc. Schwefelsäure klar gelöst. Schmelzpunkt bei 104°. Deutsches und englisches Aconitin ist mit amorphen Basen verunreinigt.

Französisches Aconitin (von Duquesnel) ist krystallisirt, in Wasser fast unlöslich, ebenso in Glycerin, dagegen löslich in kohlensäurehaltigem Wasser, Alkohol, Aether, Benzin und Chloroform. Schmelzpunkt bei 183°. Die Lösungen schmecken scharf brennend und wirken linksdrehend. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze, aus deren Lösungen Alkalien das Alkaloid als leichtes, weisses, hydratwasserhaltiges Pulver fällen. Gerbsäure fällt Lösungen weiss, Nessler'sches Reagens fällt sie grün bei 20,000facher Verdünnung, Jodjodkaliumlösung kermesbraun. Es löst sich in conc. H_2SO_4 gelb, fluorescirend, in grauroth übergehend; Zucker bleibt ohne sichtbare Einwirkung. Wasserentziehende Substanzen zerlegen es in Aconin und Benzoesäure. — Aus den Knollen indischer, am Himalaya wachsender Aconitarten ist ein ebenfalls sehr stark wirkendes Alkaloid gewonnen, das Pseudaconitin (Nepalin) $C_{36}H_{49}NO_{12}$ (Wright), welches schwerer in Aether löslich ist, als das echte Aconitin und vielleicht isomer ist mit dem Aconitin pure Morson und Smith's. Das krystallisirte Aconitin übertrifft sowohl das Deutsche wie das Englische um das zehnfache an physiologischer Wirksamkeit. (Duquesnel und Gréhaut, Compt. rend. 73, 209.) Alle drei Präparate müssen, auf Platinblech erhitzt, ohne jeden Rückstand verbrennen.

Eine Reihe von Alkaloiden liefert die Familie der Rubiaceen. Während alle bisher besprochenen Alkaloide heftige Gifte sind, welche auch diesem Verhältniss gemäss aufbewahrt werden sollen, lassen sich die Alkaloide der Rubiaceen — mit Ausnahme des Emetin — als solche nicht bezeichnen, obwohl sie immerhin heftig auf den thierischen Organismus einwirken.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Vorkommen: Neben anderen Alkaloiden (Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin), Farb- und Bitterstoffen, an Chinovasäure gebunden, in allen ächten Chinarinden. Als Handelswaare existiren unter den Sammelnamen Cortex Chinae Calisayae, Cortex Chinae fuscus und Cortex Chinae ruber Abkömmlinge verschiedener Cinchoneen. Während die rothen Chinarinden im Allgemeinen ebensoviel Chinin als Cinchonin enthalten, ist bei den gelben (Königs-) Chinarinden der Chiningehalt überwiegend, während in den braunen Chinarinden das Cinchonin vorherrscht. Die neueste Pharmacopöe hat sich ausschliesslich für die rothe Chinarinde (von Cinchona succirubra) entschieden und verlangt einen Gehalt von 3,5% Alkaloiden. Es haben aber im Durchschnitt die gelben Chinarinden einen Gehalt von ca. 3% (2,25% Chinin, 0,75% Cinchonin), die braunen Rinden einen Gehalt von ca. 2% (0,5% Chinin, 1,5% Cinchonin) und die rothen Rinden einen Gehalt von 2,5% in Betracht kommenden Basen. Der Gehalt an Basen ist abhängig von dem Standorte der Bäume, von dem Alter derselben und von der Stellung der Organe, von denen die Rinde gebrochen wird. Die Cinchonen wachsen in Süd-Amerika, zwischen dem 14° N. Br. und dem 16° S. Br. Bis zu einer Höhe von über 3000 Metern über dem Meeresspiegel, vorzugsweise in den kälteren, nebelreichen Regionen der Anden, entwickeln sich die alkaloidreicheren Bäume, während in den heisseren, trockenen Gegenden des Niederlandes die alkaloidärmeren Individuen wachsen. (Karsten.) In den letzten Jahrzehnten sind einzelne Species mit Erfolg auf Java cultivirt worden. Die hier aus Samen gezogene Ch. Ledgeriana (Abart von Cinch. Calisaya Weddell) ergab eine Rinde mit 13,25% Chinin, während die besten südamerikanischen Rinden nur einen Gehalt von 5—6% aufweisen. Die Rinden der älteren Stämme, sowie die der älteren Aeste enthalten überwiegend Chinin; relativ viel Basen enthalten die Wurzelrinden (de Vrij). Ein starker Flechtenüberzug gilt als besonderes Zeichen der Güte. (Die Flechte entwickelt sich und zehrt nur von den äusseren Schichten; in dem Maasse, wie nun diese schwinden, müssen die inneren Schichten alkaloidreicher werden). — Zur Unterscheidung der ächten von den unächten Rinden dienen mehrere Proben:

unächte Rinden, grob zerstossen und erhitzt, geben einen braunen oder schmutziggelben Theer, ächte Rinden einen rothen (Grahe). Eine Probe der zerstossenen Rinde wird mit Kalkmilch gekocht, die abgegossene Flüssigkeit concentrirt und mit Schwefelsäure und Braunstein der Destillation unterworfen. Bei ächten Chinarinden entwickelt sich der Geruch des Chinon, und das Destillat nimmt auf Zusatz von Ammon eine dunkle Farbe an, bei unächten nicht (Stenhouse).

Methoden zur Werthbestimmung der Chinarinden existiren eine grosse Anzahl, von denen nur diejenigen Erwähnung finden sollen, welche bei leichter Ausführbarkeit möglichst genaue Resultate gewähren.

Approximative Ermittelung der Chinarindenbestandtheile von Cotton: Rinde wird 3 Tage mit warmem Wasser macerirt, colirt und auf dem Percolator mit Wasser deplacirt. Colatur wird mit HCl angesäuert, dann mit NaHOlösung alkalisch gemacht, absetzen gelassen, filtrirt und Rückstand a mit kaltem Wasser ausgewaschen (a Basen, A [Filtrat] Säuren).

Rückstand a wird mit viel Aether geschüttelt: in Lösung b gehen Chinin und Chinidin, ungelöst a bleiben Cinchonin und Cinchonidin. Ungelöste a werden mit Wasser gewaschen, dann mit 90 % Alkohol geschüttelt. — Cinchonidin (nebst Spur Cinchonin) wird gelöst c; ungelöst a bleibt Cinchonin.

Lösung b wird bis zur schwach sauren Reaction mit $\bar{Ox}$ lösung versetzt, Aether abgetrieben, Rückstand mit H_2O behandelt (d); Lösung d enthält oxalsaures Chinidin (nebst Spuren oxalsaures Chinin). Rückstand wird mit verdünnter SH_2O_4 aufgenommen und enthält schwefelsaures Chinin e. Chinin und Chinidin können durch Alkali aus ihren Lösungen gefällt werden.

Alle reinen Alkaloide können aus gesättigter alkoholischer Lösung in Krystallen erhalten werden.

Filfrat A wird zu $^2/_3$ mit neutraler Bleizuckerlösung gesättigt (genau), dann das letzte $^1/_3$ zugegossen. Niederschlag (chinovasaures Blei) abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und durch SH_2O_4 zersetzt (soviel, bis der Niederschlag weiss ist, mehr nicht), $SPbO_4$ wird abfiltrirt, Chinovasäure krystallisirt aus. Filtrat (vom Bleiniederschlag) wird eingedampft, die auskrystallisirende Masse mit Aether behandelt: Chinasäure, leicht zerfliesslich, bleibt zurück; aus der ätherischen Lösung auskrystallisirbar: Chinagerbsäure.

Eine Methode, welche über den relativen Gehalt an Basen Auskunft giebt, ist folgende:

5,0 Gramm zerstossene Rinde werden mit 100,0 Gramm Wasser, dem 25 Tropfen Schwefelsäure beigemischt sind, heiss ausgezogen;

die, nach dem Erkalten filtrirte, Flüssigkeit wird mit gleichem Volumen off. Chlorwasser vermischt, und der Mischung 1 Tropfen Ammoniakliquor und 1 Tropfen Blutlaugensalzlösung zugesetzt — je (scharlach-) röther die Flüssigkeit, desto grösser der Chiningehalt.

Methode von Rabourdin: 30,0 Gramm zerstossene Rinde werden mit salzsäurehaltigem Wasser (2 %) deplacirt; der Auszug wird durch Schütteln mit 5,0 Gramm Aetzkalium und 15,0 Gramm Chloroform zersetzt, die abgeschiedene Alkaloidlösung wiederholt mit Wasser geschüttelt, sodann im Wasserbade eingedampft. Die zurückbleibenden unreinen Basen werden in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, aus der Lösung wird zunächst durch vorsichtigen Ammoniakzusatz Farbstoff gefällt, und aus dem Filtrat durch mehr Ammoniak die Basen.

Methode von Clauss: 10,0 Gramm Rinde, unter welche ein gleiches Volum grob gestossene Kohle geschüttet wird, werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser kalt deplacirt; der Auszug wird mit Magnesia zur Trockne eingedampft, der Rückstand erst mit Aether (Chinin), sodann mit Weingeist (Cinchonin) ausgezogen; die Auszüge werden einzeln zur Trockne gebracht und ausgewogen.

Methode von P. Carles: 20,0 Gramm feinstes Rindenpulver werden mit 8,0 Gramm Aetzkalk, welcher vorher mit 35,0 Gramm Wasser gelöscht ist, innig vermischt und getrocknet. Der zerriebene Rückstand wird mit ca. 150,0 Gramm Chloroform (in einer Allonge) deplacirt und die Lösung abgedampft. Der Rückstand wird mit 10—12,0 Gramm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) aufgenommen, filtrirt, zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten mit Ammoniak fast neutral gemacht. Der Flüssigkeit krystallisirt das gesammte Chinin als schwefelsaures Salz aus und kann, bei Anwendung eines tarirten Becherglases leicht bestimmt werden. 100 bei 100° getrocknetes Sulfat entsprechen 75 reinem Chinin.

Methode von Duflos: 10,0 Gramm, mit gleichem Volum Sand oder Glas vermischtes, grobes Rindenpulver werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1 %) so lange deplacirt, als die ablaufende Flüssigkeit noch bitter schmeckt, oder durch Ammon getrübt wird. Der Auszug wird mit 2,0 Gramm Magnesia eingetrocknet, zerrieben und mit Alkohol ausgezogen. Die vereinigten Auszüge werden in einem tarirten Becherglase zur Trockne verdunstet, der Rückstand wird gewogen. Den gemeinschaftlichen Basen entzieht Aether das Chinin. Der ätherische Auszug wird mit etwas Weingeist vermischt, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid gefällt. Der getrocknete Niederschlag, durch 2,274 dividirt, ergiebt die Menge des reinen Chinin.

Methode von Hager: 16,0 Gramm trockenes, grobes Rindenpulver, 280 cc heisses Wasser, 25 cc Weingeist (90 %) werden in

einem tarirten Porcellancasserol aufgekocht; nach einigen Minuten werden 25 cc verdünnte Schwefelsäure (spec. Gew. 1,115) zugesetzt. Die Flüssigkeit wird nunmehr bis zur Hälfte eingekocht und der vollständig erkalteten Mischung eine ebenfalls kalte Bleizuckerlösung (8 + 30) zugefügt, um ein klares Filtrat schnell zu erhalten. Sodann wird der Casseroleninhalt durch Zufügen von Wasser auf 190,0 Gramm gebracht und nach etwa einer halben Stunde filtrirt. 100,0 Gramm des Filtrates entsprechen 10,0 Gramm Chinarinde und werden mit (ca. 50 cc) einer bei mittlerer Temperatur bereiteten, gesättigten Pikrinsäurelösung gefällt. Das Gewicht des getrockneten Pikrinats, mit 0,425 multiplicirt, ergiebt den Gehalt der anhydrischen Alkaloide.

Methode von Schacht: 10,0 Gramm Rinde werden $1/4$ Stunde lang mit einem Gemisch von 2,0 Gramm Salzsäure (spec. Gew. 1,12), 200,0 Gramm Wasser und 50,0 Gramm Glycerin gekocht, sodann 12 Stunden lang der Ruhe überlassen, filtrirt und nachgewaschen. Das Filtrat wird bis auf den vierten Theil eingedampft, sodann durch Zusatz von 2,5 Gramm Kalilauge zersetzt und mit 25,0 Gramm Amylalkohol geschüttelt. Die alkoholische Schicht wird nach einigen Stunden abgehoben und die unterstehende Flüssigkeit wiederholt mit neuen Mengen Amylalkohol geschüttelt. Die Basen resultiren beim Verdampfen der vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten.

Methode von Prollius, abgeändert von de Vry: 10 Gramm feinst pulverisirte Chinarinde werden in eine gut schliessende Flasche gebracht, genau tarirt und 200 Gramm einer aus 88 % Aether, 8 % Weingeist und 4 % Salmiakgeist bestehenden Flüssigkeit hinzugefügt. Während einer Stunde lässt man unter öfterem Umschütteln einwirken, giesst dann die klare Flüssigkeit vorsichtig in ein Kölbchen ab und bestimmt durch neue Tarirung der Flasche das Gewicht der abgegossenen Flüssigkeit. Aus dieser wird im Wasserbade der Aether abdestillirt und dann der Rückstand unter Nachspülung mit etwas Alkohol in ein tarirtes Schälchen mit Glasstäbchen gebracht. Man verdunstet im Wasserbade so lange, bis nach wiederholtem Erwärmen und Umrühren das Gewicht des Rückstandes constant bleibt, und hat so das Gewicht der rohen Alkaloide, welche in dem bestimmten Gewichte der Flüssigkeit enthalten waren. Eine einfache Gleichung ergiebt, wie viel die 200 Gramm Flüssigkeit (also die 10 Gramm Rinde) enthielten.

Zur Bestimmung der Menge der reinen Alkaloide werden die rohen Alkaloide in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt und das Filter so lange nachgewaschen, bis das Filter durch NaHO nicht mehr getrübt wird. Letzteres wird dann mit Natronlauge und Chloroform (hinreichender Menge) im Scheidetrichter geschüttelt, welcher mit Stopfen und Hahn versehen ist. Nach 12 Stunden

sondert man die Chloroformschicht ab, welche alle Alkaloide enthält. Das Chloroform wird abdestillirt. Der Rückstand, in Alkohol gelöst und im tarirten Schälchen verdunstet, giebt die Menge der reinen Alkaloide, welche wie oben dann auf 200 Gramm Flüssigkeit resp. 10 Gramm Rinde umgerechnet werden.

Methode der englischen Chemiker. 20 Gramm Rinde mit 5 Gramm frisch gelöschtem Kalk vermischt, mit Wasser zum Brei angerührt und getrocknet, werden zweimal mit starkem Weingeist ausgekocht. Die concentrirte Flüssigkeit wird nach dem Filtriren mit Aetznatron ausgefällt, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist. Der Niederschlag wird mit Aether behandelt; die ätherischen Auszüge werden verdampft, der Rückstand wird getrocknet und gewogen; er besteht aus Chinin und Quinidin, Hesse's Conchinin. Der hierbei verbleibende Rückstand wird mit Hülfe von Schwefelsäure in Wasser gelöst; die Lösung mit Ammonoxalat versetzt. Nach 6 Stunden findet man sämmtliches Chinin als oxalsaures Salz in prachtvollen Nadeln auskrystallisirt, sammelt, trocknet bei 100° und wiegt.

Methode, welche die Pharmacopöe vorschreibt: (Die Rinde soll mindestens 3,5 % Alkaloide enthalten.) 20 Gramm Pulver werden wiederholt kräftig mit 20 Gramm Alkohol, 170 Gramm Aether und 10 Gramm Ammoniak durchgeschüttelt; der nach 24 Stunden klar abgegossenen Flüssigkeit werden 30 Gramm $^{1}/_{10}$ Normalsalzsäure zugesetzt, worauf der Aether verdunstet und event. noch HCl bis zur sauren Reaction zugesetzt wird; dem Filtrat werden 35 Gramm $^{1}/_{10}$ Normalalkali zugesetzt. Wenn sich die Alkaloide abgesetzt haben, wird so lange Kalilösung zugesetzt, als noch Niederschlag erfolgt. Der gesammelte Niederschlag wird mit wenig Wasser so lange gewaschen, bis die abfliessenden Tropfen, an die Oberfläche einer kalt gesättigten neutralen Chininsulfatlösung gleitend, keine Trübung mehr hervorrufen. Der gesammelte Niederschlag wird erst an der Luft, dann über H_2SO_4, zuletzt im Wasserbade getrocknet und muss mindestens 0,42 Gramm betragen.

Gewinnung: Man erhält das Chinin als amorphes, erdiges Pulver durch Fällen einer Lösung des Chininsulfates mit Aetznatrium oder Natriumcarbonat im Ueberschuss: krystallisirt wird es aus einer, mit Ammon schwach übersättigten, schwefelsauren Lösung, ferner aus ätherischer oder weingeistiger Lösung erhalten.

Eigenschaften: Das gefällte Chinin ist ein weisses, amorphes Pulver, welches sehr bitter schmeckt, alkalisch reagirt, löslich ist in 1200 Theilen kaltem, in 250 Theilen heissem Wasser und in 200 Theilen Glycerin, leichter in Weingeist, sehr leicht in Chloroform, Benzin und ätherischen Oelen, schwerer dagegen in Aether, (in 21 Theilen). Mit Wasser erhitzt, ballt

es zusammen und setzt sich an die Wandungen des Gefässes. Beim Erhitzen auf Platinblech verkohlt es leicht und verbrennt ohne Rückstand. In schwefelsäurehaltigem Wasser ist es leicht löslich; die Lösung fluorescirt auch bei grösster Verdünnung blau. Derartige Lösungen, mit Chlorwasser oder Bromdampf, sodann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, zeigen eine smaragdgrüne Färbung (Thalleiochin). Das gefällte Chinin, wie das aus, mit Ammon übersättigter, schwefelsaurer Lösung gewonnene enthält $3(H_2O)$; wasserleer ist das weingeistiger Lösung auskrystallirende. Die Lösungen des Chinin sind optisch links wirksam. Mit Säuren bildet das Chinin gut krystallisirbare Salze, deren Lösungen durch fixe und kohlensaure Alkalien gefällt werden, und welche mit Chlorwasser (Bromdampf) und Ammoniak ebenfalls Thalleiochinbildung zeigen. Wird die grüne Flüssigkeit mit Ammon genau neutralisirt, so erscheint sie blau; auf Zusatz von Säuren wird sie roth und nimmt nach der Uebersättigung mit Ammon ihre ursprüngliche, grüne Farbe wieder an. Mit Chlorwasser vermischte Lösungen, denen Spuren gelbes Blutlaugensalz zugesetzt sind, erscheinen beim Zufügen von Ammon oder eines freien Alkali tiefroth. In conc. Schwefel- oder Salpetersäure ist Chinin farblos löslich. Beim andauernden Erhitzen auf 120—130° verwandelt es sich in ein, ihm isomeres Alkaloid, das Chinicin, welches mit Säuren Salze bildet, deren Lösungen optisch rechts wirksam sind. Die Thalleiochinreaction zeigt auch das Chinidin, andere Alkaloide nicht.

Chininum bisulfuricum.



$C_{20}H_{24}N_2O_2$, SH_2O_4, $7(H_2O)$.

Gewinnung: Das gewöhnliche, neutrale Chininsulfat ist in Wasser sehr schwer löslich. Jeder Pharmaceut weiss wohl, dass, um es in Wasser löslich zu machen, er für je 0,05 Gramm desselben 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure dem in Wasser vertheilten Chinin zuzusetzen hat. Es wird hierdurch das schwer lösliche neutrale Sulfat in das leicht lösliche Bisulfat übergeführt. In ähnlicher Weise geschieht auch die Darstellung grösserer Mengen dieses Präparates. Eine beliebige Menge des neutralen Salzes wird mit den 4—5fachen Mengen Wasser angerührt und der Mischung vorsichtig verdünnte Schwefelsäure bis zur Lösung zugefügt. Die Lösung wird bei einer, 50° nicht übersteigenden, Temperatur bis zur Hälfte eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Aus der Mutterlauge ist Chinin durch Fällen mit Aetzkalilösung zu retten.

Eigenschaften: Weisse, glänzende Prismen, welche bitter schmecken, in Lösung sauer reagiren, in 8—10 Theilen Wasser, in

2 Theilen Weingeist löslich sind und auf Reinheit geprüft werden, wie beim Chinin angegeben.

Chininum sulfuricum.


$2(C_{20}H_{24}N_2O_2)$, SH_2O_4, $7(H_2O)$.

Gewinnung: Das Chininsulfat wird fabrikmässig gewonnen. Obwohl jede Fabrik ihr specielles Verfahren einschlagen wird, so kommen sie doch im Allgemeinen in Folgendem überein. Der schwefelsaure Auszug wird mit $Ca(OH)_2$ übersättigt, der Niederschlag eingetrocknet, wobei die Chinagerbsäure in unlösliches Chinaroth übergeht. Man kocht mit Weingeist aus, welcher Lösung Cinchonin auskrystallisirt, neutralisirt das Filtrat genau mit H_2SO_4, destillirt den Weingeist ab und reinigt die aus dem Rückstand anschiessenden Krystalle.

Eigenschaften: Nadelförmige, schneeweisse, seidenglänzende, sehr zarte, biegsame Krystalle, welche sehr bitter schmecken, in 6—700 Theilen kaltem, in 30 Theilen heissem Wasser, in 90 Theilen Weingeist, auch in Glycerin, sehr leicht in angesäuertem Wasser löslich, unlöslich in Aether und in Chloroform sind. Das Chinin verliert bei längerem Liegen an trockener Luft Wasser, es verwittert; beim Erwärmen auf 100° verliert es 14—15,5 % Wasser. Es sind daher Chininvorräthe in gut verschlossenen Gefässen im Keller aufzubewahren.

Einer Lösung des Chininsulfates in Essig- oder Citronensäure, welcher Jodtinctur zugesetzt wird, krystallisirt nach kurzem Stehen schwefelsaures Jodchinin in breiten Platten aus, welche durch ihr Polarisationsvermögen ausgezeichnet sind (Herapathit).

Prüfung auf Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin: (Nach Kerner) 2,0 Gramm des fraglichen Chininsulfates werden in einem Reagensglase mit 20 cc Wasser von 15° übergossen, kräftig mit diesem durchgeschüttelt und nach halbstündigem Stehen bei 15° durch Filtration von der Flüssigkeit geschieden. Vom Filtrate werden 5 cc in einen kleinen, graduirten Cylinder gegossen, hierauf mische man allmälig Ammoniak zu, bis das ausgeschiedene Chinin wieder aufgelöst ist; das hierzu erforderliche Ammoniak darf nicht mehr als 7 cc betragen;

„ auf Salicin, Phloridzin, Mannit: der Lösung wird die Schwefelsäure mit Barytlösung ausgefällt; das Filtrat wird eingedampft. Der trockene Rückstand darf durch conc. Schwefelsäure nicht roth, durch conc. Salpetersäure nicht glänzend rothbraun, durch conc. Schwefelsäure nicht schwarz gefärbt werden;

Prüfung auf Strychnin und Morphin: 0,3 g Chinin werden in ca. 6 cc H_2SO_4 kalt gelöst, mit der Lösung wird ein Stückchen Kaliumbichromat begossen: bei Gegenwart von Strychnin entstehen sofort Strahlen, die durch Blau, Roth und Grün ziehen, andernfalls bleibt die Säure zunächst klar. — Zu einem andern Theil der Chininlösung wird $AgNO_3$lösung (4—5 Tropfen) gesetzt; bei Gegenwart von Morphium erfolgt sofort rothbraune Färbung, beim Erwärmen tiefbraun werdend unter Silberreduction. Diese Reaction kann auch durch andere Körper, wie Morphium veranlasst werden, indess ist ein Chinin, welches die Reaction giebt, immer zu verwerfen;

„ auf Gummi, Stärke, Milchzucker, Gyps, kohlensaure und phosphorsaure Erden: bleiben zurück beim Lösen in Alkohol;

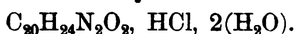
„ auf Stearinsäure, Harze, Schellack: bleiben zurück beim Lösen in verdünnter Säure; 1 Gramm Chininsulfat löse sich in 7 cc eines Gemenges von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absolutem Weingeist nach kurzem Erwärmen auf 40 bis 50° vollständig, die Lösung bleibe auch nach dem Erkalten vollkommen klar.

„ auf Borsäure: ertheilt der Alkoholflamme grüne Färbung;

„ auf allgemeine mineralische Verunreinigungen: bleiben beim Verbrennen auf Platinblech zurück;

„ auf Wassergehalt: eine beliebige Menge des Salzes darf nach 12stündigem Trocknen bei 100° nicht mehr, als 15—16 % vom Gewicht verlieren.

Chininum hydrochloricum.



$C_{20}H_{24}N_2O_2$, HCl, $2(H_2O)$.

Gewinnung: Entweder durch Lösen des Chinin in verdünnter Salzsäure, oder durch Zersetzung einer Sulfatlösung mit Chlorbaryum und Krystallisirenlassen der Filtrate.

Eigenschaften: Weisse, seidenglänzende, büschelförmig vereinigte Krystalle, welche sehr bitter schmecken, löslich in 20 Theilen Wasser und in 2—3 Theilen Weingeist sind, bei längerer Aufbewahrung in trockener Luft ebenfalls an Gewicht verlieren, wie das Sulfat. Die Lösung fluorescirt nicht.

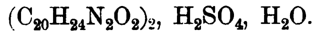
Prüfung auf fremde Chinaalkaloide: 0,5 Gramm werden mit 10 cc Wasser von 60° und 0,25 Gramm Glaubersalz geschüttelt; die Lösung muss nach dem Erkalten völlig klar bleiben;

„ auf $BaCl_2$: eine einprocentige, wässrige Lösung darf durch Schwefelsäure nicht gefällt,

„ auf SH_2O_4: und durch $BaCl_2$ nicht wesentlich getrübt werden.

Prüfung auf Morphin und Brucin: mit HNO_3 durchfeuchtet, darf es nicht roth werden; auf Morphin: 5 Minuten mit Chlorwasser geschüttelt, darf keine Gelbfärbung eintreten;
„ auf Wasser: es darf beim Trocknen (100°) nicht mehr als 9 % verlieren.

Chinidum sulfuricum.



$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, H_2SO_4, H_2O.$

Chinidin bildet neben Cinchonidin den Hauptbestandtheil des Chinioidins. Man erhält dasselbe nach Ausziehen des Chinioidins mit Aether, destillirt letzteren ab, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt mit Ammon und setzt Seignettesalzlösung zu, so lange noch Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages erfolgt (Tartrat der beiden Alkaloide). Der Lösung derselben wird Jodkalium zugesetzt und das sich pulverförmig abscheidende jodwasserstoffsaure Chinidin wird mit Ammon zersetzt, worauf Chinidin auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren und Weingeist gereinigt wird. Nach der Absättigung mit verdünnter Schwefelsäure krystallisirt das Sulfat in zarten, weissen, luftbeständigen Prismen, welche in 108 Theilen Wasser löslich sind. Das saure Salz bildet asbestartige, farblose Prismen, welche in 10 Theilen Wasser löslich sind. Die Lösungen schmecken bitter, fluoresciren blau und wirken rechtsdrehend; aus neutralen Lösungen fällt Jodkalium weisses Chinidinhydrojodid.

Cinchonidinum.



$C_{20}H_{44}N_2O.$

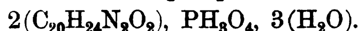
Das Cinchonidin bildet grosse, harte, krystallwasserfreie Prismen, und bildet mit Säuren gut krystallisirbare Salze. Ihre Lösungen fluoresciren schwach und wirken linksdrehend. Man erhält es aus den Mutterlaugen nach Ausfällung des Chinidinhydrojodids durch Behandlung mit Ammon.

Reactionen der vier hauptsächlichsten Chinaalkaloide.

Zusammengestellt von Dr. Kerner.

<table>
<tr><td></td><td colspan="2">Drehen die Polarisationsebene nach links. Bilden in Wasser sehr schwer lösliche Monotartrate.</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="2">Isomere Alkaloide von der Formel: $C_{20}H_{24}N_2O_2 + xH_2O$.
Ihre Lösungen in Sauerstoffsäuren fluoresciren blau. Die Lösungen ihrer Salze geben mit Chlorwasser und Ammon eine charakteristische Grünfärbung. Die reinen Alkaloide bilden krystallinische Hydrate, welche verwittern.</td><td>Chinin.
In Aether leicht löslich. Seine meisten Salze sind weit schwerer löslich, als die entsprechenden Salze der übrigen Chinaalkaloide. Bildet einen in Alkohol schwer löslichen, charakteristischen Herapathit.</td><td>Cinchonidin.
In Aether sehr schwer löslich. Bildet derbe, grosse wasserhelle Krystalle als Hydrochlorat. Kommt in 2 Modifikationen vor, die sich durch die Form der Sulfate unterscheiden.</td><td rowspan="2">Isomere Alkaloide von der Formel: $C_{20}H_{24}N_2O$.
Ihre sauren Lösungen fluoresciren nicht und geben mit Chlorwasser und Ammon keine Grünfärbung. Die reinen Alkaloide krystallisiren wasserfrei und verwittern daher nicht.</td></tr>
<tr><td>Chinidin.
In Aether schwer löslich. Bildet ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches, krystallinisches Hydrojodat.</td><td>Cinchonin.
In Aether am schwersten löslich. Wird aus mässig verdünnten neutralen Lösungen durch KJ nicht gefällt. Das Hydrojodat ist in Alkohol leicht löslich.</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="2">Drehen die Polarisationsebene nach rechts. Ihre Monotartrate sind in Wasser relativ leicht löslich.</td><td></td></tr>
</table>

Chininum phosphoricum.



$2(C_{20}H_{24}N_2O_2), PH_3O_4, 3(H_2O)$.

Gewinnung: Entweder durch Lösen des frisch gefällten Chinin in verdünnter Phosphorsäure oder durch Fällen einer, mit Hülfe von Essigsäure (10) bewirkten, Chininsulfatlösung (10 + 100) durch Natriumphosphat (12 + 60) und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Weingeist.

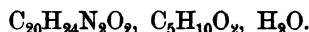
Chininum hypophosphoricum.

Gewinnung: Eine Lösung des Calciumhypophosphit (5 + 100) wird durch alkoholische Chininsulfatlösung (26 + 400) gefällt, das Filtrat zur Krystallisation gebracht.

Chininum arsenicicum.

Gewinnung: Frisch gefälltes Chinin (10) wird in eine heisse Lösung der arsenigen Säure (3 + 100) geschüttet und langsam zur Trockne gebracht.

Chininum valerianicum.



$C_{20}H_{24}N_2O_2, C_5H_{10}O_2, H_2O$.

Gewinnung: Frisch gefälltes Chinin (3) wird in sehr verdünnter Valeriansäure (1 + 180) heiss gelöst und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Die Mutterlauge wird bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur eingedampft. Oder: Eine weingeistige Chininlösung wird mit Valeriansäure gesättigt, mit Wasser verdünnt, und bei einer, 30° nicht übersteigenden, Temperatur zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften: Weisse, glänzende, luftbeständige Krystalle, welche nach Baldriansäure riechen, bitter schmecken, neutral reagiren, in ca. 100 Theilen kaltem, in 40 Theilen heissem Wasser, in 6 Theilen Weingeist, schwerer in Aether löslich sind. Die mit Schwefelsäure angesäuerte wässrige Lösung fluorescirt blau. Das nach der ersteren Methode dargestellte Salz enthält Krystallwasser, das nach der zweiten Methode bereitete nicht.

Prüfung auf Sulfat: die wässrige Lösung soll durch Chlorbaryum kaum getrübt werden;

„ auf Krystallwassergehalt: das Präparat darf beim Trocknen (bei 100°) nicht mehr als 4 % Wasser verlieren.

Nicht mehr officinell.

Chininum citricum.

Gewinnung: Heisse Citronensäurelösung (1 + 80) wird mit frisch gefälltem Chinin (3) gesättigt und zur Krystallisation gebracht.

Nicht mehr officinell.

Chininum salicylicum.

Beide Bestandtheile werden in Alkohol gelöst und abgesättigt das Filtrat wird zur Krystallisation gebracht.

Chininum tannicum.

Gewinnung: Eine, mit Hülfe der Schwefelsäure bewirkte, wässrige Chininsulfatlösung (1 + 30) wird durch kalt bereitete Gerb-

säurelösung (3 + 30) langsam gefällt, der Niederschlag mit wenig Wasser ausgewaschen und bei geringer Temperatur getrocknet.

Eigenschaften: Gelbes, amorphes Pulver, welches eigenthümlich riecht, bitter adstringirend schmeckt, schwer in Weingeist, sehr schwer in Weingeist löslich ist, und beim Erhitzen mit Wasser zusammenballt. — Geschmackloses Tannat (Haaxmann) wird erhalten durch Fällung von Chininsulfat (1 Th.) mittels Natronlösung, Lösen des Chinins in (10 Th.) Alkohol (spec. Gew. 0,828) und Vermischen mit soviel Wasser, dass die Lösung auf dem Wasserbade klar bleibt. In einem anderen Gefäss wird eine Tanninlösung (3 : 60) bereitet und dieser die Chininlösung in kleinen Portionen zugesetzt. Der Niederschlag wird so lange mit Wasser ausgewaschen, als dieses noch adstringirend schmeckt.

Chininum ferro-citricum.

Gewinnung: Die Pharmacopöe lässt 6 Theile Citronensäure in 500 Theilen Wasser lösen und der erwärmten Lösung allmälig 3 Theile Eisenpulver zusetzen, 2 Tage lang bei 80—90° digeriren, filtriren und bis auf 50 Theile eindampfen. Diesen 50 Theilen wird 1 Theil frisch gefälltes Chinin zugesetzt, die Lösung bis zur Syrupconsistenz verdampft, sodann Glasplatten aufgestrichen und im Trockenschrank getrocknet.

Eigenschaften: Glänzende, durchscheinende, rothbraune Plättchen, welche bitter-metallisch schmecken, leicht in Wasser, schwerer in Weingeist löslich sind, und gelöst, mit rothem und mit gelbem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag gewähren. Es enthält 9—10 % Chinin und 32 % Eisenoxyd.

Prüfung: 1 Gramm werde in 4 cc Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und mit 10 cc Aether geschüttelt; beim Verdampfen der abgehobenen ätherischen Lösung müssen mindestens 0,09 Gramm Chinin zurückbleiben.

Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O$.

Vorkommen: Neben Chinin, vorzugsweise in den braunen Chinarinden.

Gewinnung: Die Mutterlaugen bei der Chininbereitung werden mit weinsaurem Natrium gefällt; der in heissem Wasser gelöste Niederschlag wird mit Aetznatron gefällt, der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, nochmals umkrystallisirt, aus wässriger Lösung mit Aetzammon ausgefällt und wiederum aus Alkohol umkrystallisirt.

Eigenschaften: Weisse, durchsichtige, glänzende, starke, luftbeständige Prismen, welche eigenthümlich bitter schmecken,

alkalisch reagiren, sehr wenig in Wasser, etwas leichter in Weingeist, Chloroform und Aether löslich sind, beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verbrennen. Durch verdünnte Säuren wird das Cinchonin leicht gelöst (zu Salzen); derartige Lösungen werden erst mit Chlorwasser, sodann mit Ammon überschüssig versetzt, nicht grün gefärbt, dürfen auch den durch Ammonzusatz bewirkten Niederschlag (von Cinchonin) beim Schütteln mit Aether nicht wieder in Lösung gehen lassen und wirken optisch rechtsdrehend. Fixe und kohlensaure Alkalien (auch Ammon) fällen das Cinchonin aus seinen Lösungen. Bei andauerndem Erhitzen des Cinchonin auf 120—130° entsteht daraus ein, ihm isomeres, mit Säuren Salze bildendes, in Lösung optisch rechts wirksames, Alkaloid, das Cinchonicin.

Cinchoninum sulfuricum.



$2(C_{20}H_{24}N_2O), SH_2O_4, 2(H_2O)$.

Gewinnung: Durch Sättigen von in heissem Wasser zertheiltem Cinchonin mit verdünnter Schwefelsäure und Krystallisirenlassen.

Eigenschaften: Weisse, durchsichtige, harte, bitter schmeckende, gelöst, alkalisch reagirende, Prismen, welche in ca. 60 Theilen Wasser, in 30 Theilen Chloroform, in 7 Theilen Weingeit löslich, in Aether unlöslich, in angesäuertem Wasser sehr leicht löslich sind, gelöst, nicht fluoresciren und im Uebrigen die oben angeführten Reactionen zeigen.

Nicht mehr officinell.

Chinioidin.

Die bei der fabrikmässigen Gewinnung resultirenden dunkeln Mutterlaugen werden mit Ammon-, Aetznatron- oder Sodalösung gefällt. Der in Formen gebrachte, getrocknete, harzähnliche Niederschlag ist das Chinioidin. Es enthält ausser Farbstoff, Harz, Spuren von Chinin und Cinchonin, in der Hauptsache zwei Alkaloide, welche dem Chinin resp. dem Cinchonin isomer sind, das Chinidin und das Cinchonidin. Beim Verbrennen des Chinioidins dürfen höchstens 0,5—0,7 % Asche übrig bleiben.

Coffeïn $C_8H_{10}N_4O_2, H_2O$.

Theïn. Guaranin.

Vorkommen: In den Kaffeebohnen (ca. 2 %), an Kaffeegerbsäure gebunden, im Chinesischen Thee (ca. 3 %), in den Früchten der Paullinia sorbilis (Pasta Guarana) (bis 5 %), an ähnliche ent-

sprechende Gerbsäuren gebunden, ferner im Paraguaythee (Maté, 1 %), in der Cola-Nuss u. a. m.

Gewinnung: Die fabrikmässige Darstellung des Coffeïn geschieht entweder aus Theegrus oder aus havarirten Schiffsladungen von Thee. Der, mit (0,1 Theil seines Gewichtes) Aetzkalk vermichte Thee wird wiederholt mit kochendem Wasser deplacirt. Die vereinigten Auszüge werden über Holzkohle filtrirt, zur Entfernung von Gerbsäure und fremden Bitterstoffen mit Bleiessig gefällt, nach dem Abfiltriren mit Schwefelwasserstoff entbleit, wiederum filtrirt, concentrirt und zur Krystallisation gebracht. Sind die Krystalle noch nicht farblos, so können sie durch Auflösen in der genügenden Menge heissen Wassers und Behandeln der Lösung mit Thierkohle etc. völlig entfärbt werden. — Nach anderem Verfahren wird Thee mit der doppelten Menge kochenden Wassers übergossen, mit gleichem Gewicht Aetzkalk eingetrocknet und der Rückstand in einem continuirlich wirkenden Apparat mit Chloroform ausgezogen. Nachdem das Lösungsmittel abdestillirt, wird der Rückstand behandelt, wie oben angegeben.

Eigenschaften: Farblose, zarte, seidenglänzende, lange, schmale, baumwollenähnliche Krystalle, welche schwach und angenehm bitter schmecken, neutral reagiren, in 100 Theilen kaltem, leicht in heissem Wasser (1:2) und in Chloroform (1:8), in 160 Th. absolutem Weingeist, leichter in gewässertem, ferner in 300 Theilen Aether löslich sind, und beim Erhitzen auf Platinblech zwar ohne Rückstand verbrennen, bei vorsichtigem Erhitzen bei Abschluss der Luft aber bei 180° unzersetzt sublimiren. Mit Chlorwasser oder rauchender Salpetersäure eingedampft, hinterbleibt ein gelber Rückstand (Amalinsäure), welcher beim Befeuchten mit Ammonliquor purpurroth wird. Das Coffeïn verbindet sich mit Säuren, ohne eigentliche Salze zu bilden; die Lösungen scheiden beim Eindampfen Coffeïn wieder ab. Gerbsäure fällt kalte wässerige Lösungen, der Niederschlag löst sich jedoch beim Erwärmen wieder auf.

Emetin.

Vorkommen: In der Wurzel der Cephaëlis Ipecacuanha Willd. (ca. 1 %.)

Gewinnung: Die, erst mit Aether ausgezogenen, grob zerstossenen Brechwurzeln werden mit Weingeist ausgezogen, der weingeistige Auszug wird mit kaltem Wasser vermischt, und mit Magnesia zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zerrieben, mit wenig kaltem Wasser behandelt, was durch Filtriren wieder von ihm getrennt wird, nochmals eingetrocknet, zerrieben und nun mit absolutem Alkohol ausgekocht. Vom Auszuge wird die grösste

Menge des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, und nachdem die Lösung einen Tag mit Thierkohle macerirt, sodann filtrirt ist, direct mit Ammon gefällt, oder erst mit Gerbsäure gefällt, mit Bleiglätte eingetrocknet, der zerriebene Rückstand mit Weingeist ausgezogen, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und nun erst mit Ammon gefällt.

Eigenschaften Weisses, amorphes, geruchloses Pulver, welches bitter-kratzend schmeckt und alkalisch reagirt. Es ist löslich in Wasser, Weingeist und Chloroform, fast unlöslich in Aether, schmilzt bei 50°, verbrennt, auf Platinblech erhitzt, ohne Rückstand und bildet mit Säuren Salze, von denen jedoch nur die sauren krystallisirbar sind. Gerbsäure, Jod und Rhodankalium fällen es aus seinen Lösungen; charakteristische Reactionen sind nicht bekannt. Nicht officinell.

Die Familie der Leguminosen liefert nur ein, neuerdings in Anwendung gekommenes Alkaloid, das

Physostigmin $C_{15}H_{21}N_3O_2$.

Eserin. Calabarin.

Vorkommen: In den Samen des Physostigma venenosum Balfour.

Darstellung: Aus den Calabarbohnen nach der, für Ermittelung der Alkaloide für gerichtliche Zwecke angegebenen Methode.

Eigenschaften: Extractartige Masse oder amorphe Krusten, welche schwach bitter schmecken, alkalisch reagiren, wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Chloroform löslich sind, mit Säuren Salze bilden, auf Platinblech erhitzt, ohne Rückstand verbrennen. Die physiologische Wirkung auf die Pupille ist der des Atropin entgegengesetzt. — Das salicylsaure Salz ist neuerdings officinell geworden; es bildet farblose nadelförmige Krystalle und löst sich in 150 Theilen Wasser und in 12 Th. Weingeist.

Die Familie der Camelliaceen, welcher der Theestrauch angehört, liefert das, mit dem Coffeïn identische Theïn.

Die Familie der Sapindaceen, welcher die Paullinia sorbilis angehört, liefert das, ebenfalls mit dem Coffeïn identische Guaranin, welches die Wirkung der, aus den Blättern der Paullinia bereiteten Pasta Guarana bedingt.

Die Familie der Erythroxylen liefert das

Cocain $C_{17}H_{21}NO_4$.

Vorkommen: In den Blättern der Erythroxylon Coca Lam.

Gewinnung: Getrocknete, zerschnittene Cocablätter werden mit schwefelsäurehaltigem Weingeist ausgezogen; das Filtrat wird mit Schwefelsäure neutralisirt und der grösste Theil des Weingeistes von demselben abgetrieben. Der Rückstand wird mit der 20-fachen Menge kalten Wassers vermischt, um Farbstoffe und Harze zu fällen, nochmals concentrirt, sodann durch Schütteln mit Natriumbicarbonat und Aether zersetzt; beim Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit resultirt das unreine Cocain, welches nun durch wiederholtes Lösen in Säuren und Schütteln mit Soda und Aether rein erhalten werden kann. Oder man extrahirt mit Aether, zieht den Aether ab, behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser, wodurch Cocawachs entfernt wird und beim Erkalten zurückbleibt. Die wässrige Lösung wird mit Magnesia eingedampft, der Trockenrückstand mit Amylalkohol ausgezogen; der concentrirten Lösung krystallisirt das Alkaloid aus.

Eigenschaften: Grosse, farblose, geruchlose, angenehm bitter schmeckende Prismen. welche in Wasser schwer, leicht in Weingeist und Aether löslich sind, alkalisch reagiren, mit Säuren leicht lösliche, schwer krystallisirende Salze bilden.

Die Familie der Büttneriaceen liefert das

Theobromin $C_7H_8N_4O_2$.

Vorkommen: In den Samen der Theobroma Cacao L.

Gewinnung: Gepulverte Cacaobohnen werden mit heissem Wasser ausgezogen; der Auszug wird mit Bleiacetatlösung gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, das neue Filtrat fast zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit wenig kochendem Alkohol ausgezogen. Dem erkaltenden Auszuge krystallisirt das Alkaloid aus und wird nun entweder durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren, oder durch Sublimation gereinigt.

Eigenschaften: Weisses Pulver von mikroskopischen Krystallen, welches angenehm bitter schmeckt, nicht direct giftig wirkt, in kaltem Wasser und Weingeist, sowie in Aether schwer löslich, leichter in den heissen Lösungsmitteln löslich ist, mit Säuren leicht zersetzbare Salze bildet, bei ca. 300° unzersetzt sublimirt, auf Platinblech erhitzt, ohne Rückstand verbrennt.

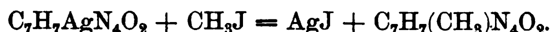
Das Theobromin ist auch auf künstlichem Wege aus dem

Xanthin durch Einfügung von 2 Mol. Methyl an Stelle von 2 H zu erhalten:



$$C_7H_8N_4O_2 = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2.$$

Durch Kochen desselben mit ammoniakalischer Silberlösung wird Theobromsilber erhalten, welches beim Erhitzen mit Jodmethyl in Coffeïn übergeht:



$$C_7H_7AgN_4O_2 + CH_3J = AgJ + C_7H_7(CH_3)N_4O_2.$$

Die Familie der Rutaceen liefert das

Pilocarpin $C_{11}H_{16}N_2O_2$.

Vorkommen: In den Blättern der Pilocarpus pennatifolius Lemaire (ca. 0,5 %).

Gewinnung: Die zerkleinerten Blätter werden erst mit Wasser, dann mit Weingeist ausgezogen. Vom letzteren Auszuge wird der Alkohol abgezogen, der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung gefällt; der Niederschlag wird mittels H_2S entbleit, das vom überschüssigen H_2S befreite Filtrat wird mit Quecksilberchloridlösung erhitzt, der Niederschlag wird in Wasser vertheilt und mittels H_2S vom Quecksilber befreit; das vom überschüssigen H_2S befreite Filtrat, welches das Pilokarpin als Hydrochlorat enthält, wird mit Ammon versetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt und nach Entfernung des Chloroforms gesammelt. — Oder: man trocknet den wässrigen Auszug mit Magnesia ein, zieht den zerriebenen Rückstand mit Chloroform aus und verdampft im Vacuum.

Eigenschaften: Amorphe, farblose, in Wasser und in Weingeist lösliche Masse, welche mit Mineralsäuren gut krystallisirbare Salze giebt. Officinell ist das

Pilocarpinum hydrochloricum.

Gewinnung: Man erhält es direct bei der Pilocarpinbereitung, aber auch durch Sättigung einer Pilocarpinlösung mit Salzsäure und Krystallisirenlassen.

Eigenschaften: Farblose, kleine, glänzende, hygroskopische Blättchen, welche leicht löslich in Wasser und Weingeist, wenig in Aether und Chloroform sind. Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) löst das Salz mit schwach grünlicher Farbe; conc. Schwefelsäure löst es gelblich, auf Zusatz von oxydirenden Stoffen (Kaliumbichromat) smaragdgrün. — Beim Erhitzen auf Platinblech muss es verbrennen, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen.

Inhalt.

	Seite.
Abietinsäure	360
Absynthiin	335
Acetaldehyd	262
Aceton	266
Acetum	270
- purum	273
- pyrolignosum	271
Acetylene	239
Achat	71
Acidum aceticum	271
- - dilutum	273
- arsenosum	57
- arsenicum	59
- benzoicum	350
- boricum	69
- carbolicum	341
- chloro-nitricum	48
- chrysophanicum	362
- chromicum	157
- citricum	287
- formicicum	267
- gallicum	354
- hydrochloricum	19
- hydrocyanicum	77
- lacticum	285
- nitricum	46
- - fumans	48
- oleïnicum	276
- phosphoricum	52
- - glaciale	54
- pyrogallicum	345
- salicylicum	353
- stibicum	65
- subsulfurosum	40
- succinicum	278
- sulfuricum	42
- - crudum	41

	Seite.
Acidum sulfuricum fumans	40
- sulfurosum	39
- tannicum	355
- tartaricum	223
Aconitin	389
Aconitsäure	288
Acrolein	203
Adeps	294
- mineralis	237
Adipinsäure	280
Aepfelsäure	284
Aequivalentgewicht	7
Aerugo	197
Aesculin	331
Aesculetin	331
Aethane	235
Aethan	236
Aether	250
- aceticus	291
- anaestheticus Arani	247
- purus	260
- zusammengesetzte	289
Aetherische Oele	364
Aethiops antimonialis	225
- martialis	164
- mineralis	117
Aethyl	193
Aethylacetat	234
Aethylaether	260
Aethylalkohol	251
Aethylaldehyd	207
Aethylbenzol	340
Aethylchlorid	244
Aethylen	239
Aethylenchlorid	245
Aethylidenchlorid	245
Aethylnitrit	194

	Seite.
Aethylwasserstoff	193
Aetzammoniak	127
Aetzkali	82
Aetznatron	110
Aetzkupferstifte	196
Akrylsäure	276
Alabaster	137
Alanin	274
Alaune	153
Alaunschiefer	153
Albit	159
Albumin	313
Aldehyde	262
Alembrothsalz	114
Algarothpulver	63
Alizarin	361
Alkaloide	369
Alkohol absolutus	200
Alkohole	247
Alkoholphenole	346
Alkoholradicale	235
Alkylene	238
Allantoin	311
Alloxan	309
Alloxansäure	309
Aloin	331
Allylalkohol	255
Alumen	153
- ustum	153
Aluminium	149
- aceticum	155
- chloratum	151
- hydricum	150
- silicicum	154
- sulfuricum	152
Aluminit	152
Aluminiumhydroxyd	150
Aluminiumoxyd	150
Alunit	153
Amarin	348
Ameisensäure	267
Ameisensäure-Aethyläther	291
Amethyst	71
Amidbasen	305
Amine u. Amide d. Fettkörper	305
Amidobenzol	339
Amidobernsteinsäureamid	286
Amidoessigsäure	273
Amidoglykolsäure	282
Amidopropionsäure	274
Amidoverbindungen, aromat.,	338
Ammoniak	44
Ammoniacum	264
Ammonium	127
- aceticum	132
- bromatum	129
- carbonicum	131
- chloratum	128
- - ferratum	129
- hydroxyd	127
- iodatum	136
- sulfuratum	130
- oxalicum	133
- sulfuricum	132
- uricum	133
Amygdalin	79 331
Amyl	194
Amylalkohol	255
Amylen	239
Amylglycolsäure	219
Amylium nitrosum	290
Amylogen	325
Amylodextrin	326
Amylwasserstoff	194
Amylum	325
Anderthalbchlorkohlenstoff	75. 246
Anethol	354
Angelikasäure	276
Anhydrit	136
Anhydride	10
Anilin	339
Anisaldehyd	256
Anisalkohol	346
Anissäure	354
Anthracen	253
Anthrachinon	361
Anthracit	73
Antiarin	334
Antidotum Arsenici	162
Antimon	60
Antimon-Brom- und Jodverbindungen	63
Antimonchlorür	62
Antimonchlorid	63
Antimonige Säure	65
Antimonigsäureanhydrid	63

	Seite.
Antimonoxyd	63
Antimonsulfür	65
Antimonsulfid	67
Antimonyl-Kaliumtartrat	108
Antimonsäure	64
Antimonsäureanhydrid	64
Antimonwasserstoff	62
Apatit	29. 137
Apiin	331
Apiol	364
Apomorphinum hydrochloric.	378
Aqua amygdalar. amararum	79
- calcis	137
- chlori	16
- destillata	32
- hydrosulfurata	77
- phagedaenica	139. 217. 218
Arabin	327
Arabinose	324
Arbutin	331
Argentum bromatum	213
- chloratum	213
- cyanatum	213
- foliatum	211
- iodatum	213
- nitricum	214
- - cum Kali nitrico	215
- sulfuricum	215
Argilla	150
Arnicin	335
Aromatische Verbindungen	335
Arrac	254
Arragonit	136
Arrowroot	325
Arsen	55
Arsendisulfid	60
Arsentrisulfid	60
Arsenium chloratum	56
- iodatum	57
Arsenblüthe	55
Arsenkies	55
Arsenige Säure	88
Arsenigsäureanhydrid	57
Arsentrichlorid	56
Arsentrijodid	57
Arsentrioxyd	57
Arsenpentoxyd	59
Arsensäure	59

	Seite.
Arsensäureanhydrid	59
Arsenwasserstoff	56
Asparagin	280
Astrakanit	146
Atome	2
Atomverkettung	5
Atropasäure	359
Atropin	383
Atropinum sulfuricum	384
Aurioxyd	227
Aurichlorid	228
Aurocyanür	228
Auro-natrium chloratum	228
- subsulfurosum	229
Aurooxyd	227
Aurum	228
- chloratum	228
- cyanatum	228
Azoconhydrin	388
Azurit	194
Balata	368
Balsame	366
Baldriansäure	274
Barille	47
Barytwasser	78
Baryum	133
- aceticum	136
- carbonicum	135
- causticum	134
- chloratum	134
- iodatum	135
- nitricum	136
- sulfuricum	135
- sulfurosum	135
Baryumhydroxyd	77
Basen	10
Basicität	3
Bassorin	228
Bauxit	150
Beizen	154
Benzaldehyd	346
Benzin	237
Benzoësäure	350
Benzoin	80
Benzol	336
Benzoylglycolaminsäure	254
Benzophenol	341
Benzoylglycokoll	352

	Seite.
Benzursäure	254
Benzylalkohol	346
Bergblau	194
Bergkrystall	71
Bernsteinsäure	278
Bilirubin	316
Biliverdin	316
Bismuthum	124
- citricum ammoniatum	207
- oxychloratnm	205
- subnitricum	205
- valerianicum	206
Bittererde	145
Bittermandelöl	346
Bittermandelwasser	79
Bittersalz	146
Bitterstoffe	330
Biuret	308
Blausäure	77
Blei	188
Bleiacetat	203
Bleibromid	201
Bleicarbonat	201
Bleichromat	202
Bleiglanz	198
Bleiglätte	198
Bleiiodid	201
Bleikammerkrystalle	41
Bleinitrat	203
Bleioxyd	199
Bleipflaster	96
Bleispath	198
Bleitetroxyd	206
Bleiweiss	201
Bleizucker	202
Blenden	36
Blutlaugensalz	29
Bolus	155
Bor	69
Boracit	69
Borax	69. 122
Boraxweinstein	107
Borneen, Borneol	363
Borneocampfer	363
Boronatrocalcit	69
Borsäure	69
Borsäureweinstein	107
Bournonit	198
Brauneisenstein	158
Braunit	178
Braunkohle	73
Braunstein	179
Brechweinstein	108
Brenzcatechin	344
Brenzterebinsäure	276
Brenzweinsäure	280
Brom	23
Bromalhydrat	265
Bromconiin	389
Bromoform	243
Bromsäure	25
Bromstickstoff	44
Bromwasserstoff	25
Brucin	380
Brucit	154
Buntkupfererz	190
Butter	294
Buttersäure	273
Butyl	194
Butylalkohol	254
Butylchloralhydrat	265
Butylen	239
Butylwasserstoff	194
Butylglycolsäure	219
Butyrin	293
Butyrum	294
Butyrum Stanni	210
Cadmium	179
- carbonicum	189
- oxydatum	189
- sulfuricum	189
Calcaria sulfurato stibiata	69
Calcaria usta	137
Calcium bromatum	140
- benzoicum	144
- carbonicum	141
- chloratum	138
- fluoratum	140
- hypochlorosum	138
- hypophosphorosum	144
- iodatum	140
- lacticum	144
- malicum	144
- phosphoric. neutrale	142
- - officinale	143
- sulfuratum	140

Seite.
Calcium sulfuricum 141
- subsulfurosum . . . 142
- sulfurosum 141
Calomel 218
Camphora 362
Camphersäure 363
Camphinsäure 362
Cautharidin 364
Caoutshouk 368
Caprinsäure 275
Capronsäure 275
Caprylalkohol 255
Caprylsäure 275
Caput mortuum 162
Caramel 266
Carbamid 307
Carbo 72
Carbolsäure 341
Carboneum chloratum . . . 243
- trichloratum . 75. 346
- sulfuratum . . . 76
Carbonyl 73
Carbonylchlorid 76
Carbonyloxyd 74
Carnallith 22
Carnin 311
Carvol 343
Caryophillinsäure 359
Casein 314
Cassius's Goldpurpur . . 208. 210
Celluloid 330
Cellulose 328
Cement 137. 455
Cementkupfer 191
Cera 296
Cerasin 328
Ceresin 237
Cerotinsäure 275
Cerussa 201
Cerylalkohol 255
Cetaceum 296
Cetylalkohol 255
Chalcedon 71
Chausseestaub 155
Chilisalpeter 117
Chinagerbsäure 298
Chinasäure 358
Chinicin 391

Seite.
Chinidinum sulfuricum . . . 399
Chinin 391
Chininum arsenicum 401
- bisulfuricum . . . 396
- citricum 401
- ferro-citricum . . 402
- hydrochloricum . . 388
- phosphoricum . . 400
- salicylicum . . . 401
- sulfuricum 397
- tannicum 401
- valerianicum . . . 401
Chinioidin 403
Chinon 344. 358
Chlor 15
Chloral 263
Chlor-Alum 151
Chloralum hydratum crystallisatum 264
Chlorhydrine 259
Chlorige Säure 22
Chlorimetrie 139
Chlorkalk 138
Chlorkohlenoxyd 76
Chlormethyl 240
Chlornatrium 111
Chloroform 241
Chlorsäure 23
Chlorstickstoff 44
Chlorüberchlorsäure 23
Cholesterin 316
Cholin 316
Chondrin 316
Chrom 156
Chromalaun 152
Chromchlorid 158
Chromchlorür 158
Chromeisenstein 156
Chromgelb 202
Chromgrün 156
Chromicumoxyd 156
Chromocker 156
Chromoxychlorid 158
Chromoxyd 156
Chromosumoxyd 156
Chromoxydul 156
Chromroth 202
Chromsäure 158

	Seite.
Chromtrioxyd	158
Chrysophansäure	362
Cicutin	389
Cinchonicin	391
Cinchonidin	399
Cinchonin	402
Cinchoninum sulfuricum	402
Cinnamol	358
Citraconsäure	289
Citronensäure	287
Cnicin	335
Cocain	406
Codein	379
Coelestin	136
Coffeinum	403
Cognac	200
Colchicin	372
Collodium	329
Colocynthidin	331
Colocynthin	331
Colophonium	264
Columbin	335
Comadol	237
Comensäure	289
Complicirte Verbindungen	185
Conchae praeparate	141
Coniferin	349. 331
Conidin	388
Coniin	387
Constitutionsformeln	5
Convolvulin	334
Conhydrin	388
Conylen	388
Corallin	342
Cotoïn	360
Cresol	250
Cressylalkohol	250
Crocin	334
Crotonaldehyd	226
Crotonalkohol	256
Crotonchloralhydrat	265
Crotonsäure	256
Cubebin	335
Cumarin	359
Cumarsäure	359
Cuminaldehyd	355
Cuminalkohol	347
Cuminol	350

	Seite.
Cuminsäure	350
Cumol	345
Cupriammoniumsulfat	195
Cupriacetat	196
Cupriarsenit	196
Cupriarsenitacetat	197
Cuprichlorid	193
Cupricarbonat	194
Cuprinitrat	196
Cuprioxyd	192
Cuprisulfat	194
Cuprochlorid	193
Cuproiodid	193
Cuprooxyd	192
Cuprum	190
- aceticum	196
- aluminatum	195
- arsenicosum	196
- bichloratum	193
- carbonicum	194
- chloratum	193
- iodatum	193
- nitricum	196
- oxydatum	192
- oxydulatum	192
- sulfuricum	194
- - ammoniatum	195
Curarin	382
Cutin	328
Cyan	77
Cyankalium	88
Cyansäure	80
Cyanursäure	80. 308
Cyanwasserstoff	77
Cymen	340
Cymol	340
Cymophenol	343
Cystin	311
Daphnin	334
Datolith	69
Daturin	383
Dextrin	326
Dextrose	318
Diallylharnstoff	293
Diamant	72
Diaspor	150
Diastase	327
Dibutyraldin	388

	Seite.
Dichloraethan	245
Dichlormethan	240
Dichromsäure	158
Dicyansäure	80
Digallussäure	356
Digitalin	331
Digitalein	332
Digitalretin	332
Diglykolsäure	372
Dilactylsäure	283
Dimethyl	236
Dimethylbenzol	340
Dimethylketon	216
Dinatriumhydrophosphat	120
Dinitrokresol	343
Dioxyanthrachinon	361
Dioxybenzol	344
Dioxybenzaldehyd	348
Dioxybenzoesäure	354
Dioxybernsteinsäure	285
Dioxymalonsäure	286
Dioxyzimmtsäuren	359
Dithionige Säure	39
Dithionsäure	39
Dolomit	136. 145
Dulcamarin	335
Dulcit	324
Dynamit	291. 259
Eau de Javelle	92
Ebur ustum	73
Ecbolin	370
Eisen	158
Eisenalaun	153
Eisenglanz	158
Eisenglimmer	162
Eisenhydroxyd	162
Eisenoxyd	162
Eisenoxydhydrat	162
Eisenoxydul	161
Eisenoxyduloxyd	162
Eisenpecherz	55
Eisenvitriol	169
Eisenzucker	163
Eisessig	271
Eisphosphorsäure	54
Eiweisskörper	312
Elaeoptene	360
Elainsäure	276
Elaldehyd	263
Elayl	195
Elaylchlorür	245
Elemententafel	7. 9
Emetin	404
Emplastra	303
Emulsin	79
Erdwachs	237
Ergotine	370
Ergotinin	371
Erucasäure	276
Erythrit	260
Erythroglucinsäure	284
Essig	212
Essigsäure	268
- -Aethyläther	291
Euchlorine	23
Eugenol	349
Eupittonsäure	345
Extractum carnis Liebig	312
- Ferri pomatum	173
Fahlerz	105
Faserstoff	231
Fayence	155
Fel Tauri depuratum	316
Ferri-Ammoniumcitrat	174
Ferri-Ammoniumsulfat	169
Ferribenzoat	178
Ferribromid	167
Ferrichlorid	165
Ferricitrat	174
Ferricyanid	168
Ferrinitrat	171
Ferriphosphat	172
Ferripyrophosphat	172
Ferritannat	177
Ferrivalerianat	177
Ferricyankalium	91
Ferricyanwasserstoffsäure	168
Ferri-Natriumpyrophosphat	53
Ferrocyankalium	96
Ferrocyanwasserstoffsäure	168
Ferrocyanzink	185
Ferrocyanid	168
Ferrobromid	167
Ferrocarbonat	168
Ferrochlorid	165
Ferrojodid	167

Seite.

Ferro-Kaliumtartrat 166
Ferrolactat 175
Ferromalat 176
Ferrophosphat 172
Ferrosulfat 169
Ferrosulfid 668
Ferrum benzoicum 178
- bromatum 167
- bisulfuratum 168
- carbonic. sacharatum 168
- chloratum 164
- citricum ammoniatum 174
- - oxydatum . 174
- cyanatum 168
- hydricum 162
- iodatum 167
- - sacharatum . 668
- lacticum 175
- nitricum oxydatum . 171
oxydatum dialysatum 162
- oxydat. saccharatum solubile 163
- phosphor. oxydatum . 772
- oxydatum hydratum. 162
- oxydulatum nigrum . 164
- phosphoric. oxydulat. 170
- pulveratum 160
- pyrophosphoricum . 172
- pyrophosphoricum cum Ammonio citrico 173
- reductum 164
- sesquichloratum . . 165
- sesquicyanatum . . 168
- sulfuratum 168
- sulfuricum 169
- - oxydatum ammoniatum . . . 169
- tannicum 177
- stearinicum 177
- valerianicum . . . 177
Fette 294
Feuerstein 71
Fibrin 214
Fibroin 316
Fibrose 328
Fleischextrat . . . .
Fleischmilchsäure 282
Fluor 29

Seite.

Fluorwasserstoff 30
Flussspath 29
Formyltribromid 243
Formyltrichlorid 241
Formyltrijodid 243
Frangulin 334
Frischblei 198
Fruchtaether 292
Fruchtzucker 319
Fumarsäure 285
Fuselöl 254

Gährungsmilchsäure 282
Galipot 367
Gallapfelgerbsäure 355
Galle 316
Gallussäure 354
Galmey 181
Gasoline 237
Gelbbleierz 198
Gerbsäuren 355
Glanze 36
Glanzkobalt 55
Glaserz 210
Glauberit 118
Glaubersalz 118
Gliadin 315
Glimmer 121
Globulin 315
Glonoin 291. 259
Glukonsäure 284
Glukose 318
Glutin 316
Glyceride 293
Glycerinäther 259
Glycerinum 257
Glycerinsäure 284
Glyceryltricarbonsäure . . . 280
Glycyrretin 333
Glycyrrhizin 333
Glykocholsäure 316
Glykolalkohole 256
Glykolsäure 282
Glykose 318
Glykoside 330
Gold 227
Goldchlorid 228
Goldcyanür 228

	Seite.
Goldoxyd	227
Goldsäure	227
Goldschwefel	67
Granit	149
Graphit	73
Gratiolin	324
Grauspiessglanzerz	60. 65
Grubengas	236
Grünbleierz	198
Grünspan	197
Guajacol	344
Guanin	311
Guarana	403
Guaranin	403
Gummi	327
Gummiharze	368
Gutta-Percha	368
Gyps	141
Haarkies	152
Hämatin	315
Hämatoglobulin	315
Haemoglobin	315
Harn	310
Harnige Säure	310
Harnsäure	308
Harnstoff	307
Harnzucker	318
Harze	366
Hefe	252. 268
Helenin	335. 364
Helleborein	333
Helleboresin	333
Helleboretin	333
Helleborin	333
Hepar Antimonii	67
Herapathit	397
Hippursäure	352
Holzessig	271
Holzgeist	250
Holzfaser	328
Honig	320
Homoguajakol	344
Homatropin	385
Hornsilber	210
Hornstein	71
Huminstoffe	335
Hyoscyamin	385
Hyoscin	385
Hyoscinsäure	385

	Seite
Hypogäasäure	276
Hypoxanthin	310
Hydrargyllit	150
Hydrargyrum	216
- et Stibium sulfurata	225
- aceticum	226
- bichloratum corrosivum	220
- bijodatum rubrum	223
- chloratum mite	218
- cyanatum	225
- depuratum	216
- iodatum flavum	222
- nitricum oxydulatum	225
- oleïnicum	226
- oxydatum rubrum	217
- oxydulatum nigrum	217
- praecipitatum album	221
- sulfuratum nigrum	224
- - rubrum	224
Hydrobenzamid	348
Hydrochinon	344
Hydrocotarnin	380
Jalapin	334
Jamesonit	198
Jaspis	71
Jervin	373
Jgasursäure	380
Imidbasen	305
Imide	305
Imperatorin	335
Inosinsäure	311
Inosit	324
Inulin	318
Invertzucker	320
Jod	25
Jodoform	243
Jodsäure	29
Jodstickstoff	44
Jsoäpfelsäure	284
Jsobernsteinsäure	279
Jsopropylbenzol	340
Jodwasserstoff	28
Itaconsäure	289
Kalisalpeter	97
Kaliwasserglas	101
Kaffeesäure	359
Kalium	81
- aceticum	103

Seite.

Kalium bicarbonicum . . . 98
- bichromicum 103
- bioxalicum 104
- bisulfuricum 100
- carbonicum 92
- - depuratum 96
- - purum . . 96
- causticum 82
- chloricum 91
- chromicum 102
- hypermanganicum . 101
- nitrosum 100
- nitricum 97
- sulfuricum 100
- tartaricum. 105
- bromatum 84
- chloratum 84
- cyanatum 89
- ferri cyanatum rubrum 91
- ferro-cyanatum flavum 90
- iodatum. 86
- sulfuratum 83
- -Aluminiumsulfat . . 153
Kaliumacetat 103
Kaliumbicarbonat 97
Kaliumbichromat 103
Kaliumbitartrat 105
Kaliumbromid. 84
Kaliumcarbonat 92
Kaliumchlorat 91
Kaliumchlorid 84
Kaliumcyanid 89
Kaliumhydroxyd 82
Kaliumhypermanganat . . . 101
Kaliumjodid 86
Kaliummonochromat 102
Kaliummonosulfid 85
Kaliumnitrat 97
Kaliumnitrit 100
Kaliumoxalat 105
Kaliumoxyd 82
Kaliumsulfat 100
Kaliumsulfhydrat 89
Kaliumsulfocyanat 89
Kaliumtartrat 105
Kaliumxanthogenat 109
Kalkmilch 137
Kalkspath 137
Kalkwasser. 137

Seite.

Kaolin 154
Karmin 154
Keratin 316
Kiese 36
Kiesel. 70
Kieselfluorwasserstoff. . . . 71
Kieselgur 71
Kieselsäure. 71
Kieselzinkerz 181
Kleber 315
Kleesäure 277
Koenigswasser 48
Kohle 73
Kohlehydrate 317
Kohlenoxyd 73
Kohlensäure 74
Kohlenstickstoff 77
Kohlenstoff. 73
Kohlenwasserstoffe. 235
Kohlenstoffsulfid 76
Kohlenstofftetrachlorid . . . 243
Koprolith 142
Korund 150
Koussin 335
Kreatin 311
Kreatinin 311
Kreide. 138
Kreosol 344
Kreosot 344
Kresotinsäure 344
Kryptopin 380
Krystallin 315
Kryolith. 151
Kupfer 190
Kupferalaun 195
Kupferglanz 190
Kupferglimmer 55
Kupferkies 190
Kupferlasur 190
Kupfernickel 55
Kupferoxyde 192
Kupferstein 191
Kupferschwärze 190
Kupfervitriol 194
Kürbiskernöl 300
Labrador 149
Lacke 154
Lactid. 283
Lactose 324

Seite.
Lactucin 355
Lantophin 380
Lapis haematitis. 162
Lapides cancrorum. 141
Laurinsäure 275
Laurostearin 293
Legumin. 314
Lehm 155
Leinölsäure. 218
Leiokom 326
Lepargylsäure 280
Lepidolitt 125
Leucin 312
Levulose. 319
Lichenin. 273
Lignose 328
Ligroine 237
Limonade purgative 148
Linimente 303
Linimentum saponato - camphoratum. 302
Linksweinsäure 234
Linsenerz 55
Liquor Aluminii acetici . . . 155
Liquor Ammonii acetici . . 62
- - carbonici . 61
- - - pyrooleosi . . . 61
- - caustici . . . 127
- - spirituosus . 128
- - succinici . . 62
- Ferri acetici 172
- - oxychlorati . . . 163
- - sesquichlorati . . 166
- - sulfurici oxydati . 169
- Hollandicus 245
- Hydrargyri nitrici oxydulati 119
- Kalii acetici 40
- Kalii arsenicosi . . . 101
- - carbonici 97
- - hypochlorosi . . 92
- - caustici 82
- - silicici 101
- Natrii carbolici. . . . 103
- - chlorati 112
- - hydrici 101

Seite.
Liquor Plumbi subacetici . . 203
- seriparus 313
- stibii chlorati 62
Lithargyrum 199
Lithium 125
- chloratum 125
- carbonicum 125
- citricum 126
Loorbeercampfer 364
Lupulit 335
Magisterium bismuthi . . . 205
Magnesia, gebrannte 145
Magnesium boro-citricum . . 148
Magnesium carbonicum . . . 146
- citricum effervesceus 148
- citricum ferratum 148
- hyposulfurosum . 147
- lacticum 149
- oxydatum ustum . 145
- phosphoricum . . 147
- ricinicum 91
- silicicum 147
- sulfuricum . . . 146
- - siccum . 147
- tartaricum . . . 149
Magnesit 145
Magnesium 145
Magnesiumcarbonat 146
Magnesiumcitrat. 148
Magnesiumhyposulfit 147
Magnesiumlactat 149
Magnesiumphosphat 147
Magnesiumsulfat. 146
Magnesiumtartrat 149
Magnesiumoxyd 145
Magnesiumsilicat 147
Magneteisenstein 158
Majolika 155
Malachit 190. 194
Maleinsäure 285
Malonsäure 219
Maltose 324
Mandioka 325
Mangan 178
Manganhyperoxyd 178
Manganochlorid 180
Manganosulfat 181
Manganovalerianat 180

	Seite.
Manganit	178
Manganocarbonat	180
Manganoacetat	180
Manganverbindungen	179
Manganspath	180
Manganum aceticum	180
- carbonicum	180
- chloratum	180
- hyperoxydatum	179
- sulfuricum	180
- valerianicum	180
Mannit	324
Margarin	294
Marmor	136 141
Massikot	199
Meconidin	380
Meconsäure	289
Medulla bovis	294
Meerschaum	145
Melissinsäure	275
Mel depuratum	320
Melitose	324
Melizitose	324
Mennige	200
Menthol	363
Mercuriammoniumchlorid	221
Mercaptane	262
Mercurichlorid	220
Mercuricyanid	225
Mercurijodid	223
Mercurioleinat	226
Mercurioxyd	217
Mercurisulfid	224
Mercuridiammoniumchlorid	222
Mercurius solubilis Hahnemannii	217
Mercuroacetat	226
Mercurochlorid	218
Mercurojodid	222
Mercuronitrat	225
Mercurooxyd	217
Mergel	155
Mesoxalsäure	286
Metantimonsäure	64
Metaborsäure	70
Metaldehyd	263
Metarsensäure	59
Metakieselsäure	72
Metaphosphorsäure	54
Metaweinsäure	287
Metazinnsäure	209
Meteoreisen	158
Methan	236
Methyl	188
Methylalkohol	250
Methylchlorid	240
Methylbenzol	339
Methylenchlorid	240
Methylprotocatechualdehyd	349
Methylprotocatechusäure	354
Methylparaoxybenzoesäure	354
Methylpropylbenzol	340
Methylpropylphenol	343
Miargyrit	210
Milchsäure	219
Milchzucker	323
Mineralgrün	194
Mineralkermes	66
Minium	200
Mirabilit	118
Mirbanöl	337
Mispickel	55
Mixtura sulfurico-acida	253
Moirée métallique	208
Molecül	2
Monochloräthan	244
Monochlormethan	240
Monochloraethylen	245
Monochloressigsäure	273
Monothionige Säure	39
Monothionsäure	39
Mordant	154
Morphinum	374
- aceticum	377
- hydrochloricum	378
- sulfuricum	378
Murexid	309
Muschelkalk	138
Muscin	316
Mussivgold	208
Mycoderma Aceti	212
Mycose	324
Myosin	315
Myricilalkohol	255
Myristicinsäure	275
Myristin	293

	Seite.
Myronsäure	292 333
Myrosin	292 333
Napellin	297
Narcein	380
Narcotin	379
Natrium	110
- aceticum	123
- benzoicum	124
- bicarbonicum	117
- bromatum	113
- carbolicum	123
- carbonicum	114
- chloratum	111
- hydricum	110
- hydrosulfuratum	114
- iodatum	113
- nitricum	117
- phosphoricum	120
- - ferratum	52
- - pyrophosphoricum	121
- salicylicum	124
- silicicum	122
- sulfuricum	118
- sylvino-abietinicum	124
- thiosulfuricum	119
Natriumacetat	123
Natrium-Auro-Dithionit	228
Natriumbenzoat	124
Natriumborat	122
Natriumbromid	113
Natriumcarbonat	114
Natriumchlorid	111
Natrium-Goldchlorid	228
Natriumhydroxyd	101
Natriumhypochloritlösung	112
Natriumhyposulfit	118
Natriumhyposulfat	121
Natriumjodid	113
Natrium-Kalium-Boryltartrat	42
Natrium-Kaliumtartrat	42
Natriumnitrat	117
Natriumoxyd	111
Natriumphenylat	123
Natriumphosphat	120
Natriumpyrophosphat	121
Natriumresinat	54
Natriumsalicylat	124
Natriumsantonat	54

	Seite.
Natriumsulfat	118
Natriumsulfhydrat	114
Natriumthiosulfat	119
Natriumwasserglas	122
Nicotin	383
Nitrilbasen	305
Nitrile	305
Nitrobenzaldehyd	348
Nitrobenzol	337
Nitrocellulose	329
Nitrogen	43
Nitroglycerin	291. 259
Nomenclatur	13
Ocker	155
Oelbildendes Gas	239
Olefine	238
Oele, ätherische Fette	297
Oelsäure	276
Oenanthsäure	275
Olein	294
Oleum Amygdalarum	297
- Cacao	297
- Cannabis	298
- Cocois	298
- Crotonis	298
- Helianthos	298
- Jecoris Aselli	295
- Juglandis	299
- Lauri	299
- Lini	299
- Myristicae	299
- Olivarum	299
- Ovorum	296
- Papaveris	299
- Rapae	299
- Ricini	299
- Sesami	299
- Sinapis	292
Olivenerz	55
Ononin	334
Opal	71
Operment	55. 60
Opodeldok	309
Orthooxybenzaldehyd	348
Orthoxybenzoesäure	353
Orthophosphorsäure	53
Orthokieselsäure	71
Orthoklas	71. 149

	Seite.
Osteolith	137. 142
Oxalsäure	277
Oxalursäure	302
Oxybenzol	341
Oxybernsteinsäure	284
Oxyde	11
Oxytoluol	343
Oxyzimmtsäure	359
Ozon	31
Ozokerit	237
Pankreatin	314
Palmitin	294
Palmitinsäure	275
Papaverin	380
Parabansäure	309
Paraffin	237
Paraffine	235
Paraldehyd	263
Pasta Guarana	403
Paraweinsäure	285
Pectase	330
Pectose	330
Pectin	330
Pectinit	324
Pectinstoffe	330
Pelargonsäure	275
Pentathionsäure	39
Pepsin	313
Pepton	313
Periklas	145
Petalith	125
Petroleum	237
Petroleumäther	237
Perlweiss	205
Pflanzenleim	315
Pflanzenschleim	328
Pflaster	303
Pharmakolith	55
Phenole	341
Phenolphtaleïn	342
Phenylalkohol	341
Phenylamin	339
Phenylwasserstoff	336
Phenylpropylalkohol	346
Phenylameisensäure	350
Phenylaethylen	358
Phenylpropylen	358
Phenylallylalkohol	358

	Seite.
Phenylakrolein	358
Phenolphtalein	342
Phloretin	333
Phloridzin	333
Phosgengas	76
Phosphor	49
Phosphorige Säure	52
Phosphorit	142
Phosphorsalz	121
Phosphorigsäureanhydrid	52
Phosphorsäure	53
Phosphorsäureanhydrid	54
Phosphorverbindungen mit Chlor, Brom, Jod u. Schwefel	52
Phosphorwasserstoffe	51
Phtalsäure	355
Physostigmin	405
Ph. salicylicum	405
Pikrinsäure	342
Pikrotoxin	334
Pinit	324
Pimelinsäure	280
Pinksalz	210
Pilocarpin	407
Pilocarpinum hydrochloricum	407
Pittakal	345
Plagionit	198
Platin	229
Platinchlorid	230
Platinchlorür	230
Platinmoor	230
Platinoxyd	230
Platinoxydul	230
Platinsalmiak	231
Platinschwamm	230
Platinum bichloratum	230
- chloratum	230
Plumbago	72
Plumbum aceticum	202
- bromatum	201
- chloratum	201
- chromicum	202
- iodatum	100
- nitricum	202
Polionit	179
Populin	333
Porphyr	149
Portland-Cement	155
Porzellan	155

	Seite.
Pottasche	92
Propan	236
Propionsäure	273
Propyl	194
Propylen	239
Propylamin	305
Propylalkohol	254
Propylwasserstoff	194
Propylglycerin	257
Proteinkörper	312
Protocatechualdehyd	348
Protopin	380
Pseudomorphin	380
Putzöl	237
Puzzolane	155
Pyren	256
Pyroantimonsäure	64
Pyroborsäure	70
Pyrogallol	345
Pyroarsensäure	59
Pyrogallussäure	249
Pyrolusit	179
Pyrophosphorsäure	54
Pyroxylyn	329
Pyruvin	259
Pyruvinsäure	259
Quarz	71
Quassin	33
Quecksilber	215
Quercit	324
Radicale	6
- zusammengesetzte	232
Radicaltheorie	1
Raseneisenstein	158
Rauschgelb	60
Realgar	55
Reichardtit	146
Resorcin	344
Rechtsweinsäure	224
Rhamnin	334
Rhigolen	237
Rhodankalium	89
Rhodanwasserstoffsäure	81
Ricinusölsäure	277
Roccelsäure	286
Rohrzucker	321
Rosettekupfer	191
Rosolsäure	342
Rothbleierz	156. 198. 202
Rotheisenstein	162
Rothgültigerz	210
Rothkupfererz	190
Rothsalz	123
Rothspiessglanzerz	60
Rubin	150
Rum	254
Rumäther	291
Sabadillin	373
Sabatrin	373
Sacharin	324
Sacharose	321
Säureanhydride	267
Säuren	10
Säureradicale	235
Sago	325
Sal mikrocosmicum	121
Salben	303
Salicin	334
Saligenin	346. 348
Saliretin	334
Salicylaldehyd	348
Salicylige Säure	348
Salicylsäure-Methyläther	353
Salicylsäure	353
Salmiak	128
Salpeter	97
Salpetersäure	46
Salpetersäureanhydrid	346
Salpetrigsäureanhydrid	45
- Aethyläther	290
- Amyläther	290
- Glycerinäther	291
Salzäther, leichter	244
Salze	11
Santonin	360
Santonsäure	360
Saphir	150
Sapo domesticus	301
- kalinus	301
- medicatus	300
- oleaceus	301
Sarkin	310
Sassolin	69
Sauerstoff	30
Scheel'sches Grün	196
Scherbenkobalt	55
Schieferthon	155

	Seite.
Schiessbaumwolle	329
Schleimsäure	287
Schleimzucker	319
Schlippe'sches Salz	68
Schoenit	146
Schwarzgültigerz	210
Schwarzkupfer	191
Schwefel	35
Schwefeläther	262
Schwefelalkohole	262
Schwefelkalium	88
Schwefelleber	88
Schwefelkohlenstoff	76
Schwefelkies	168
Schwefelmilch	37
Schwefelsäure	40
Schwefelspiessglanzkalk	69
Schwefelwasserstoff	38
Schweflige Säure	39
Schweinfurter Grün	197
Schwerspath	133
Sebacylsäure	280
Sebum	295
Seifen	300
Seifenstein	110
Seignettesalz	106
Senföl	259
Septicin	283
Serpentin	145
Sheerwoodoil	277
Sienit	149
Silber	210
Siberkupferglanz	210
Silberglätte	199
Silberoxyde	213
Silberbromid	213
Silberchlorid	213
Silbercyanid	213
Silberjodid	213
Silbernitrat	214
Silicium	70
Siliciumfluorid	71
Siliciumwasserstoff	71
Sinapolin	293
Sinamin	293
Smirgel	150
Soda	114
Solanidin	292
Solanin	383
Solutio aluminae aceticae Burowii	155
Solutio arsenicalis Fowleri	37
Sorbit	324
Spatheisenstein	158. 163
Spiessglanzbutter	62
Spiessglanzleber	67
Spinell	150
Spiritus	253
- Aetheris chlorati	245
- - nitrosi	290
- Dzondii	128
- Formicarum	268
- Vini Cognac	254
Spodium	73
Spodumen	125
Spongin	316
Sprödglaserz	210
Sprudelstein	141
Stärke	325
Stärkegummi	326
Stärkezucker	368
Stahl	158
Stannichlorid	209
Stanniol	202
Stannioxyd	209
Stannochlorid	209
Stannooxyd	208
Stannum bichloratum	209
Stannum chloratum	209
Stassfurtit	69
Stearin	294
Stearinsäure	275
Stearoptene	364
Steingut	155
Steinkohle	75
Stibium oxydatum	63
- sulfuratum aurantiacum	67
- - nigrum	65
- - rubeum	66
- trichloratum	62
Stickoxyd	45
Stickoxydul	44
Stickstoff	43
Stickstoffdioxyd	45
Stickstoffmonoxyd	44
Stickstoffoxyd	45

Seite.	
Stickstoffoxydul	44
Stickstoffpentoxyd	46
Stickstofftrioxyd	45
Stickstofftetroxyd	45
Strotianit	136
Strontium	136
Structurformeln	8
Struvit	145
Strychnin	380
Strychninum nitricum	281
Styrol	358
Styron	358
Suberin	328
Suberinsäure	280
Sulfocyansäure	81
Sulfocyansäureallyläther	292
Sulfonsäuren	342
Sulfur	35
- chloratum	38
- depuratum	37
- iodatum	38
- praecipitatum	37
- sublimatum	36
Sumpferz	158
Sumpfgas	236
Sylvinsäure	360
Syntonin	313
Talcum	147
Talgbaumfett	297
Talkspath	145
Talkstein	145
Tannin	355
Tapioka	325
Taraxacin	335
Tartarus boraxatus	107
- depuratus	105
- ferratus	107
- natronatus	106
- stibiatus	108
Tartronsäure	286
Taurin	316
Taurocholsäure	316
Terebinthina cocta	367
Terephtalsäure	350. 355
Terpenthina	368
Terpenthinöl	365
Terra de Sienna	155

Seite.	
Tetrachloraethan	246
Tetrachloräthylen	243
Tetrachlormethan	243
Tetrathionsäure	39
Thalleiochin	300
Thebaicin	380
Thebain	380
Thebenin	380
Thein	404
Thenardit	118
Theobromin	406
Thiocyansaures Kalium	89
Thiosinamin	293
Thon	155
Thoneisenstein	158
Thonerde	150
Thonschiefer	155
Thymol	343
Thymotinsäure	258
Tinkal	69. 122
Tinctura ferri acetici	171
- - chlorati aetherea	164
- - pomata	173
- Formicarum	212
- Jodi	28
- - decolorata	28
Toepferzeug	155
Toluol	339
Toluphenol	343
Tolylaldehyd	350
Tolylalkohol	346
Topas	71
Trass	155
Traubensäure	286
Traubenzucker	318
Trehala	270
Trehalose	270
Tribrommethan	243
Tricarballylsäure	280
Trichloraethan	246
Trichloraldehyd	263
Trichlormethan	241
Tricyansäure	81
Trijodmethan	243
Trimethylamin	305
Trinitrophenol	342
Trioxybenzoesäure	354

	Seite.
Triphyllin	125
Trithionsäure	39
Trona	47
Tropasäure	384
Tropfstein	141
Tropin	384
Tuffstein	155
Turmalin	69
Typen	4
Typentheorie	3
Tyrosin	311
Ueberbromsäure	25
Ueberchlorsäure	23
Ueberjodsäure	29
Unguentum hydrargyri	216
Ulminstoffe	330
Ultramarin	155
Umbellsäure	359
Umbra	155
Unterbromige Säure	25
Unterchlorige Säure	22
Unterchlorsäure	22
Unterphosphorige Säure	51
Untersalpetersäure	45
Unterschweflige Säure	40
Urao	47
Valenz	7
Valerin	293
Vanillasäure	349
Vanillin	349
Vanillinalkohol	349
Vasculin	328
Vasculose	328
Vaseline	237
Veratrin	373
Vinum Pepsini	313
Vinylchlorür	245
Vitriolbleierz	198
Vivianit	172
Wachsarten	296
Walkererde	155
Wasser	33
Wasserblei	72
Wasserstoff	14
Wasserstoffhyperoxyd	35
Weingeist	251
Weinsäure	285
Weinstein	105

	Seite.
Weissbleierz	198
Weissspiessglanzerz	60. 64
Werkblei	198
Werthigkeit	7
Wiener Lack	154
Wismuth	103
Wismuthammoniumcitrat	206
Wismuthglanz	204
Wismuthnitrat	205
Wismuthocker	204
Wismuthoxychlorid	205
Wismuthvalerianat	205
Witherit	133
Wollastonit	*141*
Xanthin	310
Xanthogensäure	110
Xyloidin	326
Xylol	340
Ziegel	155
Ziervogel'sche Extractionsmethode	211
Zimmtaldehyd	358
Zimmtalkohol	358
Zimmtsäure	358
Zincum aceticum	166
- chloratum	183
- cyanatum	185
- ferro-cyanatum	185
- lacticum	187
- nitricum	185
- oxydatum	182
- salicylicum	188
- sulfocarbolicum	188
- sulfuricum	184
- velerianicum	186
Zink	181
Zinkacetat	186
Zinkblende	181
Zinkblüthe	131
Zinkchlorid	183
Zinkcyanid	185
Zinkenit	198
Zinkglas	187
Zinklactat	187
Zinknitrat	185
Zinkoxyd	187
Zinkphenylsulfat	188
Zinksalicylat	188

	Seite.
Zinkspath	181
Zinksulfat	184
Zinkvalerianat	186
Zinkvitriol	184
Zinn	207
Zinnasche	208
Zinnbutter	210
Zinnchlorid	209
Zinnchlorür	204
Zinnkies	207
Zinnober	334
Zinnoxyd	209
Zinnoxydul	208
Zinnsäure	209
Zinnsäureanhydrid	209
Zinnsalz	209
Zinnstein	207
Zuckerarten	318
Zuckersäure	277. 287

en

erlin

ahlreichen

roskopie

4. Aufl.

Aufla

aden,

dargeste

für

Preis

terrich

Prüfun

Preis

Rück

d to



